

**Titre:** Utilisation de minéraux en tant que porteurs d'oxygène potentiels  
Title: dans le procédé de combustion en boucle chimique

**Auteur:** Patrice Perreault  
Author:

**Date:** 2010

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Perreault, P. (2010). Utilisation de minéraux en tant que porteurs d'oxygène potentiels dans le procédé de combustion en boucle chimique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/376/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/376/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Gregory Patience  
Advisors:

**Programme:** Génie chimique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

UTILISATION DE MINÉRAUX EN TANT QUE PORTEURS D'OXYGÈNE  
POTENTIELS DANS LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE  
CHIMIQUE

PATRICE PERREAULT

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)

AOÛT 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

UTILISATION DE MINÉRAUX EN TANT QUE PORTEURS D'OXYGÈNE POTENTIELS  
DANS LE PROCÉDÉ DE COMBUSTION EN BOUCLE CHIMIQUE

présenté par : PERREAULT Patrice

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJJI Abdellah, Ph.D., président

M. PATIENCE Gregory-S., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. KLVANA Danilo, Ph.D., membre

## DÉDICACE

*À ma famille, dont personne n'a complété d'études postsecondaires.*

## REMERCIEMENTS

Ce projet a été rendu possible par le support de Total, dont je remercie amicalement Sébastien Riffart. Aussi, mes sincères remerciements à Gregory-S. Patience qui m'a accepté dans son groupe de recherche, tout en mettant au défi de faire une année de cours et d'obtenir des notes parfaites. Les étudiants du groupe de recherche sur la catalyse et les procédés catalytiques, en particulier François-Xavier Chiron, m'ont également été d'une aide précieuse à plusieurs niveaux (utilisation des montages expérimentaux, approfondissement de certains concepts, etc.).

Finalement, mes sincères remerciements à ma femme, Marisol López Vera, de même qu'à mon fils, Mateo Perreault López, pour accepter mes « absences », c'est-à-dire celles qui m'auront permis de compléter ce projet.

## RÉSUMÉ

L'intérêt de trouver des porteurs d'oxygène de remplacement pour le procédé de combustion en boucle chimique (*Chemical Looping Combustion*, CLC) aux porteurs de synthèse chers et souvent non sans dangers pour la santé est évident. La sélection préliminaire des minéraux potentiellement intéressants doit être faite en fonction de plusieurs facteurs, dont la capacité de transfert d'oxygène théorique, leurs propriétés physicochimiques, les résultats des calculs d'équilibre thermodynamique, leur abondance et absence de dangerosité, etc. Suite à cette sélection préliminaire, des minéraux de fer (ilménite, hématite, limonite), de manganèse (pyrolusite, psilomélane), du vanadium (vanadinite, carnotite), du nickel (millérite/pentlandite), du cuivre (cuprite), du zinc (zincite), du magnésium (brucite), du cobalt (cobaltite) et du béryllium (béryl) ont été sélectionnés. Ceux-ci ont donc été soumis à divers essais d'oxydoréduction sur thermobalance, lit fixe et microréacteur en vue de la caractérisation expérimentale de leur capacité de transfert d'oxygène, et de façon à minimiser et/ou caractériser les phénomènes d'agglomération.

Les résultats de ces essais ont permis de constater que la pyrolusite constitue un minéral de choix en tant que porteur d'oxygène pour le procédé CLC. En effet, en plus de présenter une capacité de transfert d'oxygène élevée (6% pour des réductions de 10 minutes sous 10% CH<sub>4</sub>, et jusqu'à 10% pour des réductions sous syngaz à 800°C), ce minéral ne présente aucune tendance à l'agglomération. Aussi, la nature du gaz sous laquelle le minéral est préchauffé à la température d'opération du procédé est apparue comme déterminante au niveau de la capacité de transfert d'oxygène. En effet, une augmentation de la capacité de transfert d'oxygène oscillant entre 3 et 6 fois a été notée lorsque la pyrolusite est chauffée en présence d'air (par opposition à une rampe sous atmosphère inerte). Par contre, selon la provenance du minéral, un phénomène de déposition de carbone lors de la réduction sous méthane a été noté. Finalement, des inconnues demeurent en ce qui concerne sa tenue mécanique dans le procédé CLC (résistance à l'attrition).

Les essais ont également permis de caractériser les capacités de transfert d'oxygène des autres minéraux testés (dans tous les cas, beaucoup plus faibles que celles de la pyrolusite), de même que de déterminer la nature de l'agglomération survenant avec certains porteurs d'oxygène à base de fer, notamment l'ilménite. L'agglomération de porteurs d'oxygène à base de cuivre et de nickel a également été observée.

## ABSTRACT

Mineral ores are of great interest as potential oxygen carriers for the chemical looping combustion (CLC) process. However, despite their low cost, suitable ores must be selected in order to keep capital and operation cost acceptable. In that perspective, various minerals were submitted to oxidation reduction reactions in order to mimic process conditions prevailing in chemical looping combustion, as well as tested for the propensity to agglomerate in conditions of low flowing gases. The minerals were thus characterized in terms of their oxygen transfer capacity following analysis of the combustion gases and mole balance on oxygen transferred. Iron-containing minerals (ilmenite samples from various sources (Madagascar, Canada, and South Africa), as well as hematite and limonite), manganese ores (pyrolusite and psilomelane), as well as cuprite (copper), zincite (zinc), vanadinite (vanadium), millerite (nickel), brucite (fibrous and massive; magnesium), beryl (beryllium) and cobaltite (cobalt) samples were crushed, sieved and tested in a thermogravimetric analyzer, a fixed-bed and a micro-fluidized bed coupled with a mass spectrometer. Pyrolusite showed very interesting oxygen transfer capacities (value as high as 10% for reduction under syngaz at 800°C), especially when heated under oxidative atmosphere. All other minerals tested showed poor oxygen transfer capacity (below 1% (mass.) for 5 min reduction time), except for fibrous brucite (higher than 1.5% for 5 min reduction). In addition, oxygen transfer capacity tends to diminish with increasing number of cycles (except for brucite and cuprite), hence leading to very low values. Finally, iron and copper bearing minerals showed strong agglomeration tendencies.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES FIGURES .....	XI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XX
LISTE DES ANNEXES.....	XXII
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1    REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
1.1    Procédé de combustion en boucle chimique .....	3
1.1.1    Développements et recherche de porteurs d'oxygène minéraux.....	4
CHAPITRE 2    MÉTHODOLOGIE .....	9
2.1    Processus de sélection des minéraux.....	9
2.1.1    Capacité de transfert d'oxygène théorique.....	11
2.1.2    Propriétés physicochimiques .....	12
2.1.3    État du minerais/importance des étapes de préparation .....	18
2.1.4    Abondance relative des minéraux .....	19
2.2    Approvisionnement des minéraux.....	19
2.3    Détermination expérimentale de la capacité de transfert d'oxygène des minéraux sélectionnés .....	20
2.3.1    Thermobalance .....	20



2.3.2	Microréacteur .....	22
2.3.3	Spectromètre de masse .....	23
2.4	Caractérisation des conditions favorisant l'agglomération de certains minéraux et caractérisation de l'agglomération .....	25
2.4.1	Lit fixe horizontal.....	25
2.4.2	Microscopie électronique à balayage .....	26
2.4.3	Spectroscopie à dispersion d'électrons .....	27
2.4.4	Diffractions à rayons X (DRX) .....	27
2.4.5	Surface B.E.T. ....	27
2.5	Traitement mathématique et calculs d'incertitudes.....	28
2.5.1	Calculs de la capacité de transfert d'oxygène expérimentale .....	28
2.5.2	Incertitudes sur la capacité de transfert d'oxygène déterminée expérimentalement..	30
CHAPITRE 3	RÉSULTATS .....	31
3.1	Minéraux retenus sur la base des critères de sélection.....	31
3.1.1	Minéraux du groupe I A (Li, Na, K, Rb et Cs) .....	32
3.1.2	Minéraux du groupe II A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) .....	33
3.1.3	Métaux de transition.....	36
3.2	Résultats des essais d'oxydoréduction .....	44
3.2.1	Pré-oxydation et agglomération de l'ilménite .....	44
3.2.2	Oxydoréduction de l'ilménite.....	59
3.2.3	Capacité de transfert d'oxygène des minéraux sélectionnés .....	69
3.2.4	Brucite (Mg(OH) <sub>2</sub> ) .....	83
3.2.5	Cuprite (Cu <sub>2</sub> O) .....	86
3.2.6	Psilomélane ((Ba,H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>10</sub> ).....	88

3.2.7	Limonite ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) .....	89
3.2.8	Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	90
3.2.9	Vanadinite ( $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$ ) sur goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) .....	91
3.2.10	Millérite/Pentlandite ( $(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$ ) .....	92
3.2.11	Carnotite ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) .....	92
3.2.12	Zincite ( $\text{ZnO}$ ) .....	92
3.2.13	Cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ) .....	92
3.2.14	Béryl ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) .....	92
CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS .....		93
LISTE DE RÉFÉRENCES .....		96
ANNEXES .....		113

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Minéraux retenus sur la base des critères de sélection.....	31
Tableau 3.2 : Compositions chimiques des échantillons d'ilménite (% mass., base sèche) .....	45
Tableau 3.3 : Capacités de transfert d'oxygène théorique et variations d'énergie libre et d'enthalpie des diverses réactions d'oxydation du méthane à 800°C par la pyrolusite.....	73
Tableau A3.1 : Vitesses minimales de fluidisation de quelques minéraux.....	126
Tableau A4.1 : Résultats bruts des essais de pré-oxydation de l'ilménite sur lit fixe horizontal.....	127
Tableau A7.1 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X'Pert pour la pyrolusite vierge.....	136
Tableau A7.2 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X'Pert pour la pyrolusite oxydée.....	136
Tableau A7.3 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X'Pert pur la pyrolusite soumise à une rampe inerte et un isotherme oxydant.....	137
Tableau A7.4 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X'Pert pour la pyrolusite soumise à une rampe et un isotherme inerte.....	137
Tableau A7.5 : Identification des phases minéralogiques présentes sur les échantillons de pyrolusite soumis à 20 cycle sous 10% CH <sub>4</sub> et 21% O <sub>2</sub> .....	138

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Critères de sélections des minéraux en tant que porteurs d'oxygène potentiels.....	10
Figure 2.2 : Enthalpies de formation des liaisons Me-O en fonction du numéro atomique.....	13
Figure 2.3 : Portion supérieur du tube de quartz du microréacteur .....	22
Figure 2.4 : Microréacteur opéré en lit fixe .....	23
Figure 2.5 : Microréacteur (à gauche) et spectromètre de masse (à droite) .....	24
Figure 3.1 : Composition à l'équilibre d'un mélange équimolaire méthane/oxyde de béryllium .	34
Figure 3.2 : Équilibre thermodynamique pour l'oxydation du méthane (10 kmol) par le $Pb_3(VO_4)_2$ (1 kmol) sur la gamme de température de 25 à 1 000°C .....	38
Figure 3.3 : Équilibre thermodynamique de l'oxydation du méthane (10 kmol) par la cuprite (1 kmol) de 25 à 1 000°C .....	43
Figure 3.4 : Équilibre thermodynamique lors de la réduction de la zincite (1 kmol) par le méthane (10 kmol) sur la plage de température de 25 à 1 000°C .....	44
Figure 3.5 : Effets du taux de chauffage, de la température finale et de la durée de la phase isotherme finale sur la variation de masse de l'ilménite secondaire .....	46
Figure 3.6 : Variation ponctuelle de masse d'un échantillon d'ilménite secondaire lors d'un essai de pré-oxydation à 1 200°C à un taux de chauffage de 5°C/min .....	47
Figure 3.7 : Calculs d'équilibre thermodynamique pour un mélange d'ilménite et d'air (excès) .	48
Figure 3.8 : Résultats de l'analyse de DRX pour l'agglomération lors de la pré-oxydation à 800 et 1 200°C, et sous atmosphère inerte .....	49
Figure 3.9 : Échantillon d'ilménite secondaire aggloméré après une rampe sous air de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 3 h.....	51
Figure 3.10 : Détail des ponts solides aux points de contacts de deux particules d'ilménite secondaire agglomérées .....	52

Figure 3.11 : Agrandissement de 2 000X d'un agglomérat d'ilménite secondaire obtenu à 800°C après une rampe à un taux de 20°C/min sous air en mode lit fluidisé .....	53
Figure 3.12 : Agrandissement de 25 000X d'un agglomérat d'ilménite secondaire obtenu à 800°C après une rampe à un taux de 20°C/min sous air en mode fluidisé.....	54
Figure 3.13 : Agglomérats d'ilménite secondaire obtenus sur lit fixe à 1 200°C avec isotherme de 1 h sous air .....	55
Figure 3.14 : Agrandissement des points de contacts entre particules agglomérés sur lit fixe à 1 200°C avec isotherme de 1 h sous air .....	55
Figure 3.15 : Analyse élémentaire des points de contact entre particules d'ilménite secondaire agglomérées à 1 200°C sur lit fixe .....	56
Figure 3.16 : Effet de la dilution en silice sur le gain de masse lors de la pré-oxydation d'ilménite secondaire à 800°C avec isotherme de 1 h .....	58
Figure 3.17 : Variations de masse lors de l'oxydoréduction de l'ilménite secondaire pré-oxydé à 1 200°C avec isotherme d'une heure.....	60
Figure 3.18 : Variations de masse lors de l'oxydoréduction de l'ilménite secondaire pré-oxydé à 800C avec isotherme d'une heure .....	60
Figure 3.19 : Détail (agrandissement de 10 000X) du point de contact entre particules d'ilménite pré-oxydé agglomérées après une réduction de 5 min à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> .....	62
Figure 3.20 : Détail (agrandissement de 25 000X) du point de contact entre particules d'ilménite pré-oxydé agglomérées après une réduction de 5 min à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> .....	62
Figure 3.21 : Vue d'ensemble (agrandissement 400X) d'un agglomérat d'ilménite secondaire après 2 réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	63
Figure 3.22 : Détail (agrandissement de 10 000X) du point de contact entre particules agglomérées après 2 réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	64

Figure 3.23 : Présence de fragments dans les échantillons d'ilménite secondaire ayant subis 2 réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	65
Figure 3.24 : Présence de fragments (agrandissement de 450X) dans les agglomérats d'ilménite secondaire ayant subis 2 réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	65
Figure 3.25 : Capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altéré en fonction de la durée de la première réduction pour des échantillons vierges et pré-oxydé à 800°C pendant 1 h .....	66
Figure 3.26 : Capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altéré pré-oxydé soumis à des essais d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> et 5% CO à 800°C.....	68
Figure 3.27 : Capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altéré pré-oxydé sous 5% CO pour des réductions de 5 min à 800°C.....	68
Figure 3.28 : Équilibre thermodynamique lors de la décomposition du MnO <sub>2</sub> en présence d'air (en excès) .....	71
Figure 3.29 : Équilibre thermodynamique lors de la décomposition du MnO <sub>2</sub> en présence d'un gaz inerte (en excès).....	72
Figure 3.30 : Équilibre thermodynamique d'un mélange de 10 kmol CH <sub>4</sub> et 1 kmol MnO <sub>2</sub> en fonction de la température du système .....	74
Figure 3.31 : Émission d'oxygène représentative des montées en température d'un échantillon de pyrolusite (de 25 à 800°C à un taux de 20°C/min) sous argon.....	75
Figure 3.32 : Évolution des gaz lors de la ré-oxydation d'un échantillon de pyrolusite suite à une réduction sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	76
Figure 3.33 : Quantité manquante de carbone lors d'essais de réduction de 10 min de pyrolusite du Gabon sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C en fonction du nombre de cycle .....	77

Figure 3.34 : Effet de la durée des réductions sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C pour de la pyrolusite montée en température sous atmosphère inerte.....	78
Figure 3.35 : Effet de la durée des réductions sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C pour de la pyrolusite montée en température sous 21% O <sub>2</sub> , bal. Ar.....	78
Figure 3.36 : Effet de l'atmosphère lors de la montée en température sur la capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite (Nouveau-Mexique) pour des réductions de 10 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	79
Figure 3.37 : Profil de température type lors de la réduction de la pyrolusite sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	80
Figure 3.38 : Surface spécifique des échantillons de pyrolusite soumis à une montée en température sous 21% O <sub>2</sub> et sous inerte, avant et après des cycles isothermes de 30 min à 800°C .....	81
Figure 3.39 : Effet combinés de la nature du gaz lors de la montée en température et du gaz réducteur (10% CH <sub>4</sub> et 13% CO/13% H <sub>2</sub> ) pour des réductions de 10 min à 800°C.....	82
Figure 3.40 : Effet de la température sur la capacité de transfert d'oxygène pour des réductions de 20 min sous 10% CH <sub>4</sub> .....	83
Figure 3.41 : Équilibre thermodynamique lors de la montée en température de brucite sous excès d'air .....	84
Figure 3.42 : Capacités de transfert d'oxygène comparées pour la brucite fibreuse et la pyrolusite pour des réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	85
Figure 3.43 : Distribution des gaz d'oxydation du CH <sub>4</sub> par la brucite massive pour des cycles sous 10% CH <sub>4</sub> de 20 min à 800°C .....	86
Figure 3.44 : Capacités de transfert d'oxygène comparées pour des particules fines de cuprite et la pyrolusite activée à l'air pour de réduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	87

Figure 3.45 : Particules fines de cuprite agglomérées après 4 cycles de réduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	88
Figure 3.46 : Capacité de transfert d'oxygène de la psilomélane pour des réductions de 5 et 20 min à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> .....	89
Figure 3.47 : Capacités de transfert d'oxygène comparées de l'hématite et de la pyrolusite activée à l'air pour des réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C .....	91
Figure 3.48 : Capacités de transfert d'oxygène comparées de la vanadinite sur goethite et la pyrolusite activée à l'air pour des réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	91
Figure A1.1 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de CH <sub>4</sub> et 1 kmol MgO de 25 à 1 000°C.....	113
Figure A1.2 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de CH <sub>4</sub> et 1 kmol FeTiO <sub>3</sub> de 25 à 1 000°C.....	113
Figure A1.3 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de CH <sub>4</sub> et 1 kmol Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> de 25 à 1 000°C.....	114
Figure A1.4 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de CH <sub>4</sub> et 1 kmol Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de 25 à 1 000°C.....	114
Figure A1.5 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de CH <sub>4</sub> et 1 kmol FeO(OH) de 25 à 1 000°C.....	115
Figure A1.6 : Équilibre thermodynamique lors de l'oxydation d'un mélange équimolaire de CoS et CoAs en présence d'un excès d'oxygène de 25 à 1 000°C.....	115
Figure A1.7 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de CH <sub>4</sub> et 1 kmol CoO de 25 à 1 000°C.....	116
Figure A1.8 : Équilibre thermodynamique du système équimolaire CH <sub>4</sub> /Cu <sub>2</sub> O de 25 à 1 000°C.....	116



Figure A2.1 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 1 h.....	117
Figure A2.2 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 1 h (duplicata) .....	117
Figure A2.3 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 3 h.....	118
Figure A2.4 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 000°C et isotherme de 1 h.....	118
Figure A2.5 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 000°C et isotherme de 3 h.....	119
Figure A2.6 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 000°C et isotherme de 3 h (duplicata) .....	119
Figure A2.7 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	120
Figure A2.8 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h (duplicata) .....	120
Figure A2.9 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 3 h.....	121
Figure A2.10 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5C/min jusqu'à 800C et isotherme de 3 h (duplicata) .....	121
Figure A2.11 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 3 h.....	122

Figure A2.12 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	122
Figure A2.13 : Pré-oxydation sur thermobalance d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 5% de SiO <sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	123
Figure A2.14 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 10% de SiO <sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	123
Figure A2.15 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 15% de SiO <sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	124
Figure A2.16 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 20% de SiO <sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	124
Figure A2.17 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 25% de SiO <sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	124
Figure A5.1 : Agrandissement de 400X d'un agglomérat d'ilménite secondaire après pré-oxydation à 800°C avec isotherme de 1 h.....	128
Figure A5.2 : Agrandissement de 2 000X du point de contact d'un agglomérat d'ilménite secondaire après pré-oxydation à 800°C avec isotherme de 1 h.....	128
Figure A5.3 : Agrandissement de 10 000X du point de contact d'un agglomérat d'ilménite secondaire après pré-oxydation à 800°C avec isotherme de 1 h.....	129
Figure A5.4 : Vue d'ensemble d'un échantillon d'ilménite secondaire aggloméré après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	129
Figure A5.5 : Agrandissement de 2 000X du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	130

Figure A5.6 : Agrandissement de 2 000X du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	130
Figure A5.7 : Agrandissement de 25 000X (de la micrographie précédente) du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	131
Figure A5.8 : Vue d'ensemble d'un échantillon d'ilménite secondaire aggloméré après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	131
Figure A5.9 : Agrandissement de 400X d'un agglomérat d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	132
Figure A5.10 : Agrandissement de 2 000X du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	132
Figure A5.11 : Présence de fragments dans les agglomérats d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	133
Figure A5.12 : Détail d'un fragment (agrandissement de 5 000X) dans les agglomérats d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	133
Figure A6.1 : Première réduction de pyrolusite à 800C sous 10% CH <sub>4</sub> pendant 40 min.....	134
Figure A6.2 : Première réduction de pyrolusite à 800C sous 10% CH <sub>4</sub> pendant 40 min (duplicata).....	134
Figure A6.3 : Première réduction de pyrolusite à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> pendant 40 min (triplicata).....	135
Figure A6.4 : Première réduction de pyrolusite à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> pendant 30 min.....	135

Figure A8.1 : Pré-oxydation de limonite à un taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h.....	139
Figure A8.2 : Première réduction à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> de la limonite pré-oxydé.....	139
Figure A8.3 : Ré-oxydation à 800°C sous 21% O <sub>2</sub> de la limonite pré-oxydée réduite.....	140
Figure A8.4 : Deuxième réduction à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> de limonite pré-oxydée.....	140
Figure A8.5 : Première réduction à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> d'un échantillon de Limonite vierge.....	141
Figure A8.6 : Première réduction à 800°C sous 10% CH <sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge (duplicata) .....	141
Figure A8.7 : Ré-oxydation sous 21% O <sub>2</sub> d'un échantillon de limonite vierge ayant subi une réduction de 30 min sous 10% CH <sub>4</sub> .....	142
Figure A8.8 : Essais d'oxydoréduction à 800°C d'un échantillon de limonite ayant subi un premier cycle.....	142
Figure A8.9 : Première réduction à 900°C sous 10% CH <sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge.....	143
Figure A8.10 : Première réduction à 900°C sous 10% CH <sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge (duplicata).....	143
Figure A9.1 : Capacité de transfert d'oxygène comparée de la millérite/pentlandite, de la cobaltite, de la carnotite, de la zincite et du béryl pour des réductions de 5 min sous 10% CH <sub>4</sub> à 800°C.....	144

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$d_p$	Diamètre moyen de particules [m]
$g$	Constante gravitationnelle [ $9,81 \text{ m/s}^2$ ]
$m_i$	Masse de l'espèce $i$ [g]
$m_{ox}$	Masse d'un porteur d'oxygène dans sa forme entièrement oxydée [g]
$m_{red}$	Masse d'un porteur d'oxygène dans sa forme entièrement réduite [g]
$n_i$	Nombre de moles de l'espèce $i$ [mol]
$t$	Temps [s]
$v_i$	Coefficient stœchiométrique d'une espèce $i$ pour une réaction donnée
$y_i$	Fraction volumique ou molaire du gaz $i$ [-]
CLC	Chemical Looping Combustion (Combustion en boucle chimique)
DRX	Diffractions à rayons X
$F_i$	Débit molaire de l'espèce $i$ [mol/s]
FCC	Fluid Catalytic Cracking
$M_i$	Masse molaire de l'espèce $i$ [g/mol]
Me	État métallique d'un porteur d'oxygène
MeO	État oxydé d'un porteur d'oxygène
$P$	Pression [Pa]
$R$	Constante des gaz parfaits [ $8,314 \text{ J/(mol}\times\text{K)}$ ]
$R_{O, th}$	Capacité de transfert d'oxygène théorique [g/g]
$R_O$	Capacité réelle de transfert d'oxygène [g/g]
$T$	Température [K]
$V$	Débit volumique [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]
$X_{ox}$	Porteur d'oxygène dans son état oxydé

$X_{\text{red}}$	Porteur d'oxygène dans son état réduit
$Z_i$	Numéro atomique d'un élément $i$
$\mu$	Viscosité d'un gaz [Pa×s]
$\mu_i^*$	Potentiel chimique d'une espèce $i$ [J/mol]
$\rho_g$	Masse volumique d'un gaz [kg/m <sup>3</sup> ]
$\Delta\xi$	Variation d'une variable $\xi$
$\Delta G_T$	Variation de l'énergie libre d'une réaction donnée à une température $T$ [J/mol]
$\Delta H_T$	Variation de l'enthalpie d'une réaction donnée à une température $T$ [J/mol]

## LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Calculs d'équilibre thermodynamique de réduction sous méthane des porteurs d'oxygène sélectionnés.....	113
Annexe 2 : Résultats bruts des essais de pré-oxydation de l'ilménite sur thermobalance.....	117
Annexe 3 : Détermination de la vitesse de fluidisation de l'ilménite et de la pyrolusite.....	126
Annexe 4 : Résultats bruts des essais de pré-oxydation sur lit fixe horizontal.....	127
Annexe 5 : Micrographies des échantillons d'ilménite pré-oxydés et réduits.....	128
Annexe 6 : Résultats bruts des essais de première réduction de la pyrolusite sur thermobalance.....	134
Annexe 7 : Identification des phases minéralogiques présentes en DRX pour la pyrolusite oxydée, soumise à une rampe inerte et réduite.....	136
Annexe 8 : Résultats bruts des essais d'oxydoréduction de la limonite sur thermobalance.....	139
Annexe 9 : Résultats des essais d'oxydoréduction sur microréacteur de divers minéraux.....	144

## INTRODUCTION

Le procédé de combustion en boucle chimique (CLC) permet de séparer les réactions de combustion en ses étapes d'oxydation et de réduction, réalisées dans des réacteurs distincts, à l'aide d'un porteur d'oxygène solide (typiquement, un oxyde métallique). De façon similaire au procédé FCC, où le catalyseur est successivement épuisé (par dépôt de coke) puis régénéré dans un lit fluidisé circulant, le procédé CLC consiste en deux réacteurs à lit fluidisé interconnectés (dans la majorité des configurations proposées), dans lequel le porteur d'oxygène est successivement oxydé (dans le réacteur à air) puis réduit en cédant des atomes d'oxygène (dans le réacteur à combustible). Ainsi, pris dans son ensemble, le procédé CLC est un procédé d'oxydation catalytique, alors que considéré dans ses parties, le porteur d'oxygène agit plutôt en tant que matière première, c.-à-d. qu'il est successivement consommé puis régénéré.

Les avantages du procédé CLC par comparaison aux procédés de combustion conventionnels sont multiples. Particulièrement, ce procédé permet de minimiser la quantité d'oxydes d'azote (NOx) produits, en raison de l'absence de flamme dans le réacteur à air [1], et assure de ne pas diluer les gaz de combustion à l'aide d'azote, tout en éliminant la production de NOx dans le réacteur à combustible. En effet, puisqu'un solide assure le transfert de l'oxygène vers le combustible, il n'y a pas d'air alimenté dans le réacteur à combustible. Aussi, en plus de permettre la production d'énergie par le biais des réactions d'oxydation exothermiques dans le réacteur à air (de même que par le biais des réactions parfois exothermiques de réduction du porteur d'oxygène dans le réacteur à combustible), la nature des gaz de combustion produits dans le réacteur à combustible permet de procéder aisément à la séparation du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et ce, sans pénalité énergétique. En effet, les gaz de combustion du procédé CLC n'étant constitués que de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>, la séparation du CO<sub>2</sub> s'en trouve facilitée (simple condensation). Ce faisant, le CO<sub>2</sub> produit peut ainsi être envoyé vers des voies de séquestration ou de valorisation. C'est donc dans le contexte des enjeux de production énergétique, couplé à l'implantation de mesures limitant les émissions de gaz à effet de serre, que le développement du procédé CLC s'est opéré.

Bien que d'importants efforts de développement de porteurs d'oxygène aient été déployés, peu d'efforts en comparaison l'ont été sur l'utilisation de matériaux peu chers, p. ex. des minéraux (voir section 1.1.1). C'est dans cette optique que le présent projet a été élaboré. Ainsi, il a été



proposé de procéder à la recherche de minéraux potentiellement utilisable en tant que porteurs d'oxygène dans le procédé CLC. Dans un premier temps, un processus de sélection a été élaboré, conduisant naturellement à l'approvisionnement des minéraux d'intérêt, à leur préparation (concassage et tamisage), puis à des essais d'oxydoréduction sur thermobalance et microréacteur. Les conditions opératoires des essais d'oxydoréduction ont été définies en collaboration avec les partenaires industriels dans le projet, soit Total, un des plus important groupe gazier et pétrolier à l'échelle mondiale, et l'Institut Français du Pétrole (IFP). Ainsi, il a été convenu de procéder aux essais de réduction sous méthane, puis sous syngaz dans le cas des meilleurs candidats à des conditions de températures de 800°C et à pression atmosphérique. De même, ces partenaires ont proposé le choix d'un premier minerais potentiellement utilisable comme porteur d'oxygène, soit l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ), un minerais abondamment cité dans la littérature.

## CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre traite brièvement de l'histoire du développement du procédé CLC, des travaux majeurs relatifs aux porteurs d'oxygène de synthèse, puis s'attarde sur l'état actuel des recherches sur les porteurs d'oxygène minéraux. Cette revue de littérature permet ainsi de constater qu'à l'exception des porteurs minéraux à base de fer, et dans une moindre mesure à base de manganèse, très peu de données dans le domaine public sont disponibles sur les porteurs d'oxygène de remplacement. De même, des recherches dans la littérature des brevets n'ont pas permis d'identifier des applications dans lesquelles des minéraux sont utilisés comme porteurs d'oxygène.

### 1.1 Procédé de combustion en boucle chimique

Les premiers développements du procédé CLC remontent aux années 50. En effet, c'est en 1954 que Lewis et Gilliland, alors associés au *Massachusetts Institute of Technology* (MIT), propose un procédé permettant la production de dioxyde de carbone pur [2] par le biais de la conversion de matière carbonée via un oxyde de cuivre dans un procédé à lits circulant. Or, ce n'est que beaucoup plus tard que le procédé subit un développement accéléré, et surtout, qu'il passe d'un procédé de production de CO<sub>2</sub> à un procédé de production d'énergie. Ainsi, en 1983, Richter et Knoche posent les balises thermodynamiques permettant d'augmenter l'efficacité du procédé [3]. En 1987, le nom « chemical looping combustion » apparaît dans un article d'Ishida *et al.* [4]. En 1987 également, Contractor de chez Dupont [5] propose un procédé novateur de production d'anhydride maléique à partir de butane dans un procédé d'oxydoréduction dans lequel les réactions d'oxydation et de réduction du catalyseur (un oxyde de phosphore et de vanadium - VPO) sont réalisées dans deux réacteurs distincts.

Après ces débuts modestes, le développement du procédé prend son essor dans les années 1990. À partir de cette période, la littérature entourant ce procédé explose littéralement. Les développements touchent autant le développement de porteurs d'oxygène [6-61] que les configurations du procédé [18, 19, 62-66], son adaptation pour la combustion de combustibles solides [11, 12, 49, 67-77], de même que l'effet des conditions d'opérations (température, pression, etc.) sur les performances du procédé [55, 77-80]. Par contre, on note que l'essentiel des efforts de développement porte sur la sélection de porteurs d'oxygène synthétiques.

### 1.1.1 Développements et recherche de porteurs d'oxygène minéraux

Les meilleurs porteurs d'oxygène développés jusqu'à maintenant sont constitués d'oxydes de nickel sur différents supports (alumine, oxydes de titane, etc.). Or, ces oxydes de nickel, en plus de leurs coûts élevés (cas général des porteurs d'oxygène de synthèse), présentent d'importants inconvénients associés à la santé et sécurité (le nickel étant un carcinogène [81]). Ainsi, la recherche de porteurs d'oxygène potentiels ne présentant pas de problèmes pour la santé du personnel travaillant autour du procédé, et présentant des faibles coûts s'avère prioritaire pour le développement du procédé à grande échelle.

Alors que la majorité des efforts apportés au procédé CLC en vue de futures applications à échelles commerciales a porté sur le développement de porteurs d'oxygène et l'identification des plus prometteurs, peu d'effort a été déployé sur l'identification de porteurs d'origine minérale. En effet, Johansson *et al.* [82] notent en 2006 que seuls 3 articles sur 100 parus portent sur des porteurs d'oxygène minéraux. Or, tel que mentionné par A. Pfeffer d'Alstom Power Environment, grandement impliqué dans le développement du procédé CLC, lors de la première conférence internationale sur le procédé CLC (conférence tenue à Lyon, France, en mars 2010), « (...) pour que ce procédé soit viable à une échelle industrielle, les porteurs d'oxygène doivent être manipulés à l'aide de moyens mécaniques non-sophistiqués » (c.-à-d. qu'ils doivent être non toxiques, résistant à l'attrition et peu chers). Or, malgré des réactivités moindres, les porteurs minéraux ont l'avantage d'être peu chers. Aussi, dans le cas de la conversion de combustibles solides, où les porteurs risquent d'être désactivés en raison des cendres accumulées, les coûts peu élevés des minéraux en font des porteurs de choix.

#### 1.1.1.1 Porteurs minéraux à base de fer

Plusieurs porteurs d'oxygène à base de minéraux (c.-à-d. minéraux purifiés et/ou enrichis) ont été soumis à des essais d'oxydoréduction sur montages expérimentaux de taille laboratoire. Ainsi, Mattisson *et al.* [45] ont été parmi les premiers à s'intéresser à l'utilisation d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en tant que porteurs d'oxygène potentiellement utilisable dans le procédé CLC. Les essais de réduction du porteur sous 100%  $\text{CH}_4$  ont permis de comprendre que seule une petite fraction du combustible était convertie en CO, alors que les produits de combustion principaux sont le  $\text{CO}_2$  et l'eau (non-mesurée). De même, ces essais ont également permis de noter un faible dépôt de carbone lors de la réduction (0.5% du carbone alimenté). Les auteurs de cette étude concluent que

la réduction du porteur d'oxygène procède directement des formes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vers le fer métallique ( $\text{Fe}^0$ ), sans pourtant noter d'agglomération, ni confirmer leurs conclusions par une analyse de diffraction à rayons-X (alors que cette analyse est documentée pour les échantillons ré-oxydés).

Leion *et al.* [83], dans une étude sur l'utilisation de minéraux à base de fer (ilménite et hématite) et de sous produits de l'industrie métallurgique en provenance de diverses entreprises minières (la calamine, un oxyde constitué d'hématite [ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ], de magnétite [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] et de wustite [ $\text{FeO}$ ]) notent que la réduction par du syngaz et du méthane de l'hématite procède directement vers la wustite. Aussi, dans presque tous les cas, Leion *et al.* notent une réactivité qui augmentent avec le nombre de cycles d'oxydoréduction. Or, ces résultats sont attribués à une augmentation de la porosité des porteurs étudiés, augmentation qui pourrait mener à une fragmentation des particules, et ainsi à des phénomènes aigus d'attrition.

De même, Xiao *et al.* [77] ont procédé à des essais d'oxydoréduction pressurisée (0,1 à 0,6 MPa) de charbon à l'aide d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) en provenance du Brésil et d'Australie. Les échantillons d'hématite ont préalablement été purifiés par tamisage électromagnétique (enlèvement de la magnétite), puis soumis à différents traitements thermiques (calcination, broyage, tamisage et calcination dans un lit fluidisé) à des fins d'activation. La capacité de transfert d'oxygène théorique de ces échantillons est de 3.16% (mass.), en considérant le contenu en hématite des échantillons. Les résultats expérimentaux n'ont montré aucune tendance à l'agglomération (après le broyage suivant l'étape de calcination initiale, qui elle favorise l'agglomération). Or, ce résultat est attribué par Xiao *et al.* à la présence de vapeur dans le réacteur à combustible, favorisant un système hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $\leftrightarrow$  magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Gu *et al.* [84] ont procéder à des essais de stabilité dans un réacteur de taille pilote (1 kW) à l'aide d'hématite et de charbon. Ces essais ont permis de mettre en lumière les effets de la température d'opération des différents réacteurs sur les performances du porteur lors des deux phases de réduction et d'oxydation. Ainsi, les auteurs remarquent que la conversion du CO en  $\text{CO}_2$  augmente pour des températures de 900 à 985°C, alors que le dépôt de carbone décroît linéairement pour la même plage de valeur.

Xiang *et al.* [85] ont étudié les performances de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) pour l'oxydation du charbon sur thermobalance. Ces essais, réalisés à des températures atteignant jusqu'à 1 000°C, ont permis de constater que les gaz de dévolatilisation du charbon commencent à réagir avec le

porteur à des températures de 700°C, alors que des réactions entre le charbon de bois et le porteur d'oxygène surviennent à partir de 800°C.

#### 1.1.1.1.1 *Ilménite* ( $FeTiO_3$ )

L'ilménite, un oxyde de fer et titane de formule moléculaire  $FeTiO_3$  ( $FeO \cdot TiO_2$ ) figure parmi les porteurs d'oxygène potentiels parmi les plus cités [20-22, 40, 67, 68, 73, 86-93] et ce, malgré sa faible capacité de transfert d'oxygène (3.5% (mass.) lorsque pré-oxydé). Parmi les nombreux articles dans le domaine, on note que l'ilménite est surtout étudié dans l'optique de combustion de solides [40, 67, 68, 73, 86, 88, 89, 91]. En effet, sa capacité calorifique élevée permet de transférer de l'énergie entre les réacteurs à air (réactions exothermiques) et à combustible (réactions endothermiques, dans le cas de l'ilménite).

La conversion de coke à haute température (autour de 1 000°C) à l'aide d'ilménite a été étudié par Berguerand et Lyngfelt dans un réacteur de 10 kW<sub>th</sub> [88]. Cette étude avait pour but de déterminer l'impact de la température sur la conversion des combustibles solides, de même que de déterminer l'impact des résidus de carbonisation (*char*) et des composés volatils sur la demande en oxygène du procédé, définie ici comme la fraction molaire d'oxygène manquant pour assurer la conversion complète des gaz de combustion mesurés à la sortie du réacteur à combustible. Leurs conclusions permettent de montrer qu'une augmentation de température dans le réacteur à combustibles permet une augmentation de 10% de la conversion des combustibles en CO<sub>2</sub>, résultat également appuyé par la diminution de la demande en oxygène. Dans ces essais, aucun problème d'agglomération n'a été noté. Or, la fluidisation du réacteur à combustible à l'aide de vapeur d'eau pourrait permettre d'expliquer ce phénomène.

Mis à part la conversion de combustibles solides, l'ilménite est également utilisé pour la conversion de combustible gazeux. Ainsi, Adanez *et al.* [86] ont étudié la stabilité de l'ilménite sur analyseur thermogravimétrique en présence de gaz synthétiques provenant de la pyrolyse et de la gazéification du charbon. Des échantillons d'ilménite vierge et calcinée (24 h à 1 000°C) ont été soumis à une centaine de cycles d'oxydoréduction, puis caractérisés à l'aide de microscopie à balayage, diffractions à rayons-X, porosimétrie au mercure, etc. Les résultats expérimentaux ont permis de conclure que l'ilménite vierge réagit lentement, mais présente un gain de réactivité en fonction du nombre de cycles, tout en perdant graduellement sa capacité de

transfert d'oxygène (initialement 4% pour une réduction de 30 minutes puis 2,1% après 100 cycles).

De même, Kolbitsch *et al.* [91] ont étudié les performances de l'ilménite dans un procédé pilote d'une capacité de 120 kW<sub>th</sub> en présence de H<sub>2</sub> et de CO. Leurs conclusions permettent de constater que la conversion des syngaz diminue avec l'augmentation de la puissance du système (de façon équivalente, avec l'augmentation du débit des gaz alimentés), en particulier pour la conversion du CO. En effet, alors qu'ils obtiennent une conversion de 90-95% pour l'hydrogène sur l'ensemble des plages de puissance étudiées (entre 20 et 95 kW), la conversion du CO chute de 80 à 60% pour les mêmes plages de puissance. Cette diminution de la conversion des gaz seraient due à une réactivité insuffisante de l'ilménite selon Kolbitsch *et al.*[91].

Pröll *et al.* [46] ont également étudié les performances de l'ilménite, de même que des mélange d'ilménite et d'olivine ((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), dans un procédé pilote de 120 kW alimenté en méthane et syngaz. Leur étude a porté sur l'effet de la composition et du taux d'alimentation du combustible, la température d'opération, de même que sur le taux de circulation de solides. Leur étude a permis de comprendre qu'une augmentation de l'alimentation en combustible conduit à une diminution de la conversion, en raison d'une diminution du temps de contact entre les réactifs. L'effet du taux de circulation de solides n'a pu être quantifié en raison de la faible variation des niveaux utilisés. Fait intéressant, l'ajout de 18% d'olivine, un silicate de fer et/ou de magnésium, dans le réacteur a permis d'observer une augmentation de la conversion du méthane, tout en diminuant la conversion déjà faible en CO et H<sub>2</sub>.

Leion *et al.* [40, 83], dans une étude portant sur le tamisage de minéraux et sous produits de l'industrie métallurgique à base de fer, se sont également attardés à l'utilisation de l'ilménite pour la conversion de méthane et de syngaz dans un lit fluidisé. Outre les performances de conversion des gaz, Leion *et al.* s'attardent à la caractérisation des propriétés mécaniques de l'ilménite. Ainsi, les auteurs notent que l'ilménite est sujette à la défluidisation partielle lors du premier cycle d'oxydation. Ils ne précisent malheureusement pas si le procédé a du être temporairement arrêté après celui-ci pour briser les agglomérats formés, et ensuite reprendre les essais.

De plus, il existe de nombreuses publications relatives à l'extraction du rutil (TiO<sub>2</sub>) de l'ilménite par des procédés d'oxydoréduction [90, 94-131] dans le domaine de la métallurgie. Ces publications font état de plusieurs préoccupations propres au CLC, voire l'agglomération des

porteurs ou encore la caractérisation des paramètres cinétiques lors des réactions de réductions sous hydrogène, monoxyde de carbone, et lors de réduction en présence de carbone solide.

### **1.1.1.2 Porteurs minéraux à base de manganèse**

Leion *et al.* [83] ont procédé au tamisage de différents minéraux et sous-produits de l'industrie métallurgique en tant que porteurs d'oxygène de remplacement pour le procédé CLC. Essentiellement, des minéraux de manganèse et des sous-produits du fer ont été soumis à des essais d'oxydoréduction sous méthane et syngaz sur un lit fluidisé de 22 mm de diamètre. Les minéraux de manganèse testés par Leion *et al.* sont constitués de pigments noirs et de manganèse utilisé en métallurgie et dans la fabrication de piles, en provenance de Norvège et du Gabon, avec des teneurs en manganèse entre 63 et 85% (base massique sans oxygène). Les minéraux de manganèse testés ont montré des réactivités et capacité de transfert d'oxygène intéressantes, mais des performances mécaniques impropres à leur utilisation dans le procédé CLC. En effet, Leion note que les forces de cohésion (mesurées en compression) des particules testées, après quelques cycles d'oxydoréduction, sont trop faibles pour être mesurées, en précisant que tous les minéraux de manganèse testés, à l'exception de deux pigments, se sont rapidement transformés en fines (attrition) et ont été évacués du lit fluidisé par transport pneumatique lors des essais. Malheureusement, Leion *et al.* ne précisent pas la granulométrie initiale des particules soumises aux essais.

### **1.1.1.3 Autres porteurs minéraux**

Song *et al.* [74] ont également étudié les performances de l'anhydrite naturelle ( $\text{CaSO}_4$ ) dans un lit fluidisé alimenté à l'aide de syngaz à 950°C. Leurs essais permettent de noter que la conversion des syngaz augmente significativement pour les 15 premiers cycles, pour ensuite diminuer graduellement. La perte de réactivité au cours des cycles a été attribuée à l'émission de  $\text{SO}_2$  et de  $\text{H}_2\text{S}$ , c.-à-d. à la formation de  $\text{CaO}$ .

## CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE

Selon les résultats de la revue de littérature, il apparaît qu'aucune revue des minéraux susceptibles d'être utilisés en tant que porteur d'oxygène potentiels dans le procédé CLC n'a été entreprise jusqu'à maintenant, mis à part les minéraux de fer et, dans une moindre mesure, ceux de manganèse et de calcium. Pour y arriver, une méthodologie d'identification des minéraux potentiellement utilisables en tant que porteurs de remplacement est élaborée. Celle-ci nous menant vers l'approvisionnement des minéraux les plus prometteurs, une méthodologie de détermination des performances de ceux-ci pour l'oxydation du méthane est également explicitée ici.

### 2.1 Processus de sélection des minéraux

De façon à cibler des minéraux potentiellement utilisables en tant que porteurs d'oxygène pour le procédé CLC, certains critères de sélections ont été utilisés. Ceux-ci relèvent autant de caractéristiques physicochimiques quantifiables, que de caractéristiques associées à l'abondance des minéraux (donc aux coûts) ou encore aux risques environnementaux, sur la santé, etc. Aussi, il est important de mentionner qu'alors que certains critères sont assurément critiques dans le choix des porteurs, notamment la réactivité, la résistance à l'attrition, la tendance à l'agglomération, la distribution des gaz de combustion, etc., ces propriétés s'avèrent difficilement quantifiables *a priori*, c.-à-d. avant de tester les minéraux. Ceci mentionné, les critères de sélection présentés sur la Figure 2.1 ont été utilisés :



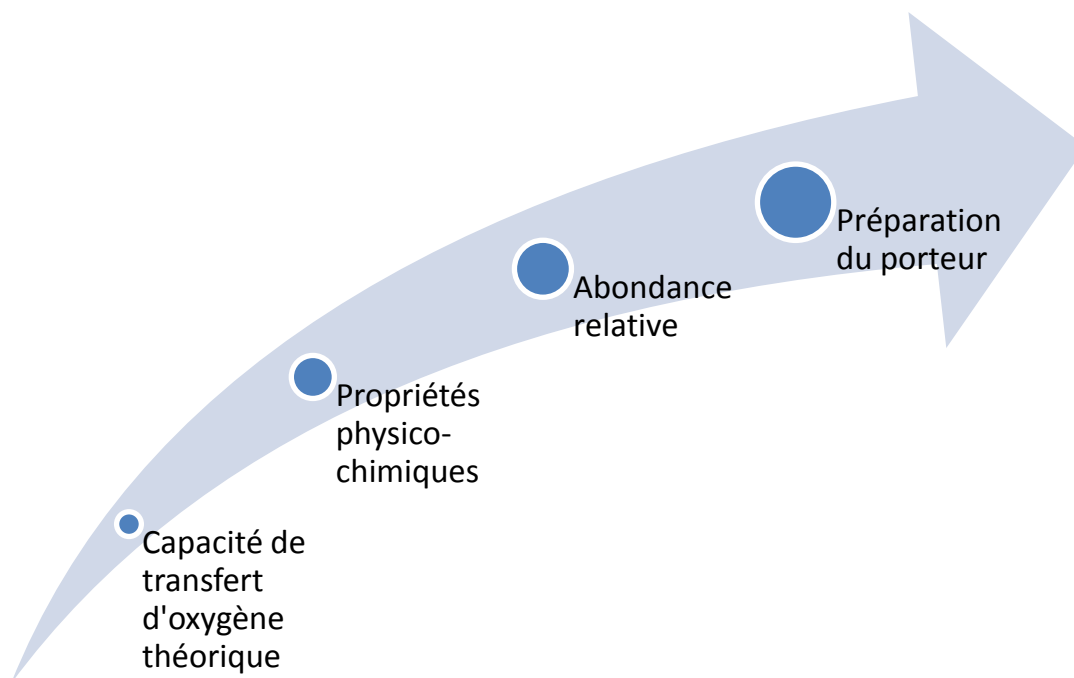


Figure 2.1 : Critères de sélections des minéraux en tant que porteurs d'oxygène potentiels

Il est important de mentionner que puisque les minéraux se présentent rarement sous forme de formules moléculaires stœchiométriques, des hypothèses simplificatrices ont été utilisées pour l'évaluation de leurs diverses propriétés physicochimiques.

Dans les sous-sections qui suivent, les critères de sélection utilisés sont explicités, de même que certains exemples quant à leur applicabilité. Par la suite, des conclusions sur l'inclusion ou l'exclusion de certains minéraux sont tirées. Ces discussions sont réalisées sur la base de la classification mendélienne. De fait, le processus de sélection des minéraux s'est déroulé en parcourant le tableau périodique de gauche à droite en considérant les quatre premières périodes (les éléments, en particulier les métaux et métaux de transitions, associés aux périodes suivantes sont habituellement très rares). Mentionnons également que le processus de sélection se base sur l'information quant aux formules moléculaires adoptées pour les éléments. Cette information a été obtenue par le biais d'une revue de littérature, de même que par les résultats des calculs d'équilibre thermodynamique.

### 2.1.1 Capacité de transfert d'oxygène théorique

La capacité de transfert d'oxygène théorique, exprimée en pourcentage, est définie comme étant la masse maximale d'oxygène transférable entre les formes entièrement réduite et oxydée, par masse de porteur (dans son état oxydé). Son expression mathématique est donnée par :

$$R_{0,th} = \frac{m_{ox} - m_{red}}{m_{ox}} \times 100$$

De façon à sélectionner les meilleurs candidats de porteurs d'oxygène, la forme équivalente pour la capacité de transfert d'oxygène théorique a été favorisée :

$$R_{0,th} = \frac{n_O M_O}{n_{ox} M_{ox}} \times 100$$

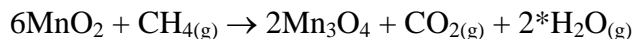
Dans celle-ci, le calcul de transfert d'oxygène est plutôt réalisé en considérant le nombre de mole d'oxygène transféré en tenant compte de la stœchiométrie des réactions.

En regardant les expressions mathématiques utilisées pour le calcul de la capacité de transfert d'oxygène, on remarque que les valeurs maximales de capacité de transfert d'oxygène sont atteintes dans le cas des porteurs de faibles masses molaires. Pour cette raison (et pour des raisons relevant de la rareté des éléments de hautes masses moléculaires que nous verrons plus loin), seuls les minéraux des éléments des quatre premières périodes du tableau périodique des éléments ont été considérés.

Notons aussi que les capacités de transfert d'oxygène théoriques dépendent autant des formules moléculaires adoptées pour les minéraux que des changements minéralogiques survenant lors des réactions d'oxydoréductions (formules moléculaires finales). Par exemple, dans le cas des porteurs de formules moléculaires  $MeO_2$ , les réactions d'oxydoréductions conduisent vers des formules moléculaires  $Me_2O_3$  ou encore  $Me_3O_4$ , mais plus rarement  $Me^0$  (état métallique). Pour illustrer ceci, le cas de la pyrolusite ( $MnO_2$ ) est instructif. Dans le cas où le porteur réduit se retrouve sous une forme moléculaire  $Mn_2O_3$ , la réaction est donnée par (réduction sous méthane) :



La capacité de transfert d'oxygène associée à cette réaction est donc de 9,2% (mass.). Or, pour une forme finale  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (ou de façon équivalente  $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ ), la capacité de transfert théorique est plutôt de 12,3% (mass.). En effet, la réaction suivante survient alors :



Or, la sélection d'un porteur ne saurait s'appuyer seulement sur la capacité de transfert d'oxygène théorique. En effet, les hypothèses sur lesquelles repose le concept de capacité de transfert théorique sont grandement simplificatrices, et néglige totalement les phénomènes de résistance au transfert de masse. En effet, ce concept implique des réactions chimiques complètes se déroulant sur l'ensemble du volume des particules, sans considération aucune pour les équilibres thermodynamiques, la désactivation des porteurs d'oxygène, les formules moléculaires non-stœchiométriques adoptés pour certains minerais, etc.

Aussi, le seul examen de ce critère ne saurait être suffisant, et la sélection de minéraux doit être appuyée, entre autre, par l'examen des propriétés physico-chimiques des minéraux intéressants (cas des fortes énergies des liaisons métal-oxygène, faibles points de fusion, etc.).

La sélection des minerais sur la base de ce critère a été fixée par le biais d'un seuil de capacité de transfert minimum. Ainsi, afin de limiter le nombre de minéraux à tester au laboratoire, seuls les minéraux pour lesquels la capacité de transfert d'oxygène théorique est supérieure à 10% ont été considérés. Le choix de cette valeur numérique étant plutôt arbitraire, nous émettons l'hypothèse que la capacité de transfert réelle risque d'être plus faible (en raison des limitations au transfert de masse [réactions topo-chimiques], de la pureté des minéraux, etc.). Finalement, mentionnons que le calcul de la capacité de transfert théorique s'est appuyé sur les formes moléculaires finales adoptées pour les oxydes des éléments considérés (essentiellement les métaux et métaux de transition). Ces formes ont été déterminées autant par une revue de la littérature scientifique, ainsi que par les résultats des calculs d'équilibre thermodynamique.

### 2.1.2 Propriétés physicochimiques

Plusieurs propriétés physiques doivent être considérées dans le cadre du processus de sélection des porteurs d'oxygène. En particulier, l'importance de l'énergie des liaisons métal-oxygène, les points de fusion des métaux et des oxydes correspondant, leurs propriétés thermiques (diffusivité

thermique, coefficient de conduction, etc.), les caractéristiques toxicologiques, etc. Certaines de celles-ci parmi les plus importantes seront abordées dans les sous-sections qui suivent.

### 2.1.2.1 Énergie de liaison métal-oxygène

La capacité de transfert d'oxygène théorique ne nous renseigne en rien sur la facilité avec laquelle les réactions d'oxydoréduction se déroulent, ni sur l'énergie à fournir au système pour qu'elles surviennent. Ainsi, il est instructif de s'attarder sur les valeurs des énergies de liaisons métal-oxygène par le biais de l'examen des enthalpies de formation de ces liaisons. Mentionnons que même si ces valeurs nous renseignent sur la facilité avec laquelle ces réactions surviennent, elles ne nous donnent aucune indication sur la vitesse de celles-ci.

Ceci considéré, la figure suivante donne un aperçu de la tendance générale des valeurs d'énergie des liaisons métal-oxygène en fonction du numéro atomique. À des fins illustratives, les éléments sont également regroupés en fonction de leur groupe dans classification périodique des éléments (légende à droite).

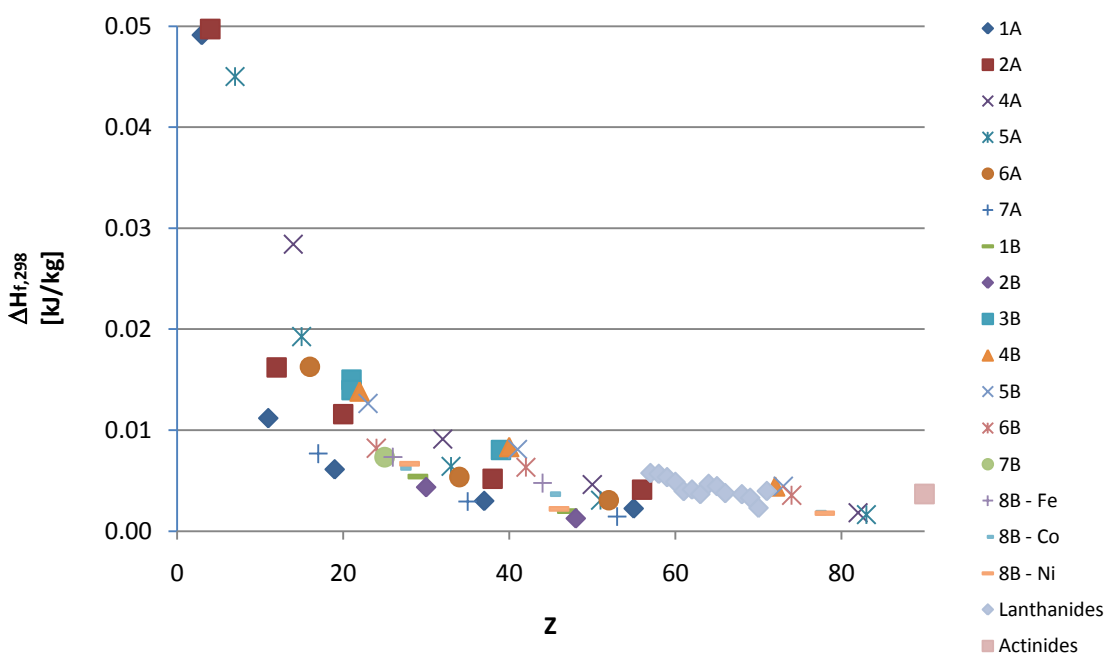


Figure 2.2 : Enthalpies de formation des liaisons Me-O en fonction du numéro atomique<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Valeurs des enthalpies tirées de J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry (15th Edition)*: McGraw-Hill, 1999

Une connaissance préalable des propriétés physicochimiques des éléments et des formules moléculaires adoptées pour les minéraux s'avère nécessaire afin d'utiliser correctement ce critère de sélection.

Pour illustrer l'importance de la connaissance des propriétés physiques sur le choix des minéraux, le cas du cadmium s'avère intéressant. Alors que celui-ci se présente, entre autre, sous forme d'un oxyde simple dans son état naturel (Monteponite, de formule moléculaire  $\text{CdO}$  [132]), ses propriétés physiques en font un porteur peu intéressant. En effet, son point de fusion bas ( $765^\circ\text{C}$ ) et sa tension de vapeur élevée en font un métal volatil. De ce fait, son utilisation dans le procédé CLC s'avère problématique. Pour des raisons similaires, certains oxydes des métaux des groupes IA et IIA sont difficilement utilisables en tant que porteurs d'oxygène dans le procédé CLC.

Aussi, l'utilisation des valeurs des énergies des liaisons métal-oxygène pour prédire la qualité d'un porteur d'oxygène doit être accompagnée de la connaissance des formules moléculaires des oxydes métalliques. Par exemple, dans le cas des oxydes représentés par une formule moléculaire  $\text{X}_2\text{O}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , etc.), l'énergie nécessaire pour libérer un atome d'oxygène représente en fait le double de l'enthalpie de formation de la liaison métal-oxygène présentée dans la Figure 2.2 (2 liaisons à briser).

Ainsi, en observant la Figure 2.2, la conclusion s'imposant pour le choix d'un porteur d'oxygène sur la base des énergies de liaisons métal-oxygène est que le porteur doit être de numéro atomique élevé, donc de masse molaire élevée. Or, nous rappelons qu'une conclusion contraire à celle-ci a été obtenue sur la base du critère de la capacité de transfert d'oxygène théorique. Ainsi, sur la base des deux premiers critères de sélection, une masse molaire intermédiaire semble à privilégier.

#### **2.1.2.2 Risque d'agglomération des porteurs d'oxygène**

L'importance de certaines propriétés (notamment, le point de fusion) réside surtout au niveau de l'évaluation des risques d'agglomération des porteurs lors des réactions d'oxydoréduction. Ainsi, lors de la réduction de ceux-ci, et dans l'hypothèse qu'un oxyde peut passer à l'état métallique, il y a risque de formation d'un film métallique pouvant s'avérer problématique si le point de fusion (ou une fraction de celui-ci) du métal est atteint. En effet, dans ces cas, un film liquide est susceptible de se former en périphérie des particules (en particulier, lors de la ré-oxydation où les

réactions sont toujours exothermiques), et l'agglomération des particules est alors susceptible de se produire lors de la solidification de ce film.

Par exemple, concernant l'ilménite, il a été suggéré par Jones que lors des réactions de réduction, il y a migration des atomes de fer métalliques formés à la surface des particules [109]. De plus, alors que les réactions de réduction sont exo- ou endothermiques (le plus souvent) selon la nature des oxydes concernés, les réactions d'oxydation sont à coup sûr exothermiques. Ainsi, l'énergie dégagée par ces réactions peut être suffisante pour causer la fusion de la couche métallique formée à la périphérie des particules, en particulier dans le cas où la diffusivité thermique des oxydes est faible. En effet, dans ces cas, la chaleur de réaction risque d'être difficile à évacuer. Or, la fusion d'un film métallique pourrait former des ponts métalliques entre les particules et ainsi entraîner l'agglomération par le biais de formation de zones de contacts liquides [133].

Par contre, on note que l'estimation de la hausse locale de température réalisée par Garcia-Labiano *et al.* pour différents oxydes a révélée que celle-ci est dans beaucoup de cas négligeable, sauf dans les cas où les diamètres des particules sont de l'ordre du millimètre [134]. Par contre, dans le cadre de l'utilisation de porteurs d'oxygène dans des procédés à lits fluidisés, de telles tailles de particules sont rarement utilisées [135].

Ceci dit, les risques d'agglomération sont réels, quoiqu'en disent les simulations comme celles de Garcia-Labiano *et al.* Ainsi, il devient pertinent de disposer d'un critère permettant d'estimer les risques d'agglomération. Or, une revue de la littérature sur le sujet permet de conclure qu'il est extrêmement difficile d'élaborer un critère simple permettant de prédire ce phénomène.

Selon la littérature relative à la métallurgie des poudres, les mécanismes microscopiques d'agglomération (mobilité des dislocations présentes à la surface des structures cristallines menant à la formation de zones de contact, retrait des pores, etc.) débutent à des températures correspondant approximativement à 23% du point de fusion des métaux et oxydes correspondant [133]. À ces températures, des points de contact entre particules voisines commencent à se former par migrations des dislocations. Une fois ces points de contacts formés, leur croissance par des mécanismes d'évaporation-condensation, diffusion, et d'écoulement visqueux (dans le cas de matériaux amorphes) survient. La croissance des points de contact par mécanismes diffusionnels débute à des températures variant entre 33% et 42% du point de fusion (pour les mécanismes diffusionnels surfacique et volumique respectivement) [133].

Or, l'utilisation du ratio température/point de fusion conduirait à l'exclusion de la totalité des métaux et oxydes métalliques correspondant, à l'exception de certains matériaux réfractaires. En particulier, les métaux purs présentent des points de fusions relativement faibles.

Parmi les paramètres d'importance favorisant l'agglomération, on note les suivants : petite taille de particules, grande distribution de tailles de particules, température (influence exponentielle sur l'activation des mécanismes diffusionnels de croissance des zones de contact), pression (p. ex. section inférieure du lit), nature de l'atmosphère gazeuse, etc. [136]. Évidemment, dans le cadre de la minimisation de l'agglomération de porteurs d'oxygène dans des procédés de lits fluidisés, l'hydrodynamique a une influence certaine. Ainsi, pour des vitesses de gaz proches de la vitesse minimale de fluidisation (donc à la limite des conditions prévalant dans un lit fixe), les risques d'agglomération sont élevés.

Par ailleurs, une prise en compte des équilibres thermodynamiques (dans le cas des oxydes complexes, p. ex. ilménite) peut mener à la minimisation des risques d'agglomération (en conjonction avec des conditions hydrodynamiques favorables). Par exemple, dans le cas de l'utilisation de l'ilménite en tant que porteur d'oxygène, il convient de s'assurer de ne pas former de wustite ( $\text{FeO}$ ), ou de fer métallique ( $\text{Fe}$ ). Or, pour y arriver, il suffit d'alimenter suffisamment de  $\text{CO}_2$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}$  (ratios  $\text{CO}_2/\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  supérieurs à 1,87 et 2,8 respectivement [9]) lors de l'alimentation du gaz réducteur ( $\text{CO}$  et/ou  $\text{H}_2$ ). En procédant ainsi, la formation de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) est favorisée, d'où une absence d'agglomération. Par contre, malgré ces limitations thermodynamiques, Abad *et al.* [6] note l'apparition de wustite lors d'essais de réduction sur thermobalance et ce, même pour des ratios  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  allant jusqu'à 10, nous indiquant du même coup que ces réactions sont rarement à l'équilibre.

Un critère permettant potentiellement de prédire l'agglomération d'oxydes de métaux est celui de la détermination du point de ramollissement (*softening point*). Le point de ramollissement minimum, ou température de sintérisation, est défini comme le point à partir duquel la contraction d'un échantillon de poudre survient lors d'une montée en température dans un dilatomètre [137]. Malheureusement, peu de données sont disponibles dans la littérature en ce qui concerne les substances minérales. Un programme expérimental permettant d'accumuler les données pertinentes (en considérant les conditions hydrodynamiques du procédé CLC) serait donc approprié.

### 2.1.2.3 Équilibre thermodynamique des réactions de réduction

Une fois les porteurs d'oxygène sélectionnés sur la base des critères précédents, une étude des équilibres thermodynamiques des réactions de réduction par le méthane permet de préciser la nature des réactions susceptibles de se produire, et ainsi, la distribution des produits de combustion. De cette façon, il est possible d'éliminer les oxydes ne présentant que des effets catalytiques (p. ex. décomposition catalytique du méthane), ou encore les oxydes inertes aux conditions opératoires proposées (p. ex. rutile,  $\text{TiO}_2$ ).

Il est important de garder à l'esprit que l'étude des équilibres thermodynamiques ne nous renseigne en rien sur la vitesse des réactions. De plus, les réactions gaz-solides sont souvent des réactions très lentes, donc loin des conditions prévalant aux conditions d'équilibre.

Les calculs d'équilibre ont été réalisés en minimisant l'énergie libre du système formé par les minéraux (considérés et représentés par des formules moléculaires stœchiométriques), les carbures et carbonyles possiblement formés, de même que les espèces gazeuses  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ .

Ces calculs ont été réalisés à l'aide du logiciel HSC Chemistry® 5.0. La procédure de calcul utilisée consiste à définir le système à l'étude (réactifs, conditions de température et de pression), de même que l'ensemble des produits possibles. La minimisation de l'énergie libre du système ainsi définie est par la suite réalisée en considérant les dérivées de l'énergie de Gibbs en fonction de la température et de la composition du système [138]. Le logiciel utilisé fait appel à l'algorithme de résolution ChemSage, lui-même basé sur l'algorithme de minimisation de l'énergie libre SOLGASMIX®. Pour de plus amples renseignements quant à la mécanique des calculs, nous référons à l'article d'Eriksson et Hack [138]. Cet algorithme permet un calcul itératif de la procédure de minimisation de l'énergie libre d'un système réactionnel avec réactions chimiques multiples. La minimisation de l'énergie libre d'un tel système est obtenue en résolvant le système d'équation suivant pour les  $R$  réactions chimiques du système à une température donnée :

$$\sum_i v_{i,j} \mu_i^* = 0, j = I, II, \dots, R$$

Les limitations inhérentes à l'utilisation de ces logiciels résident au niveau de l'exhaustivité de leurs bases de données. En effet, alors que ces logiciels sont facilement utilisables pour l'étude



des systèmes stœchiométriques simples (p. ex. composés purs), la grande variété des systèmes minéralogiques est peu représentée dans les bases de données de ces logiciels. Ainsi, il est souvent impossible de définir correctement le système à l'étude. Aussi, il semble que les données relatives aux équilibres des réactions gaz-solides soient également limitées. En effet, dans la plupart des cas étudiés, les réactions de décomposition thermique du méthane (en carbone et hydrogène) de même que les changements de phases minéralogiques sont considérés séparément et sans interactions. Or, de telles simplifications ne sauraient rendre compte de la réalité. En effet, en supposant que la décomposition thermique survienne telle que prédite par ces logiciels (et sans considérer l'effet catalytique des métaux présents dans les minéraux étudiés), l'expérience nous apprend que l'hydrogène formé est presque inévitablement oxydé en eau (potentiel de réduction élevé), ce qui n'est pas toujours pris en compte par les calculs d'équilibre.

#### **2.1.2.4 Propriétés toxicologiques/dangerosité et risques**

En considérant que les porteurs d'oxygène ne doivent nécessiter que des étapes de prétraitement minimales (voir section 2.1.3), les risques pour la santé associés aux manipulations des minéraux se trouvent grandement diminués (manipulation de produits chimiques, poussières, etc.). Par contre, les minéraux potentiellement intéressants doivent également être exempts de composés problématiques, tant au niveau de la santé et sécurité (p. ex. émissions de soufre [ $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ] lors de la pré-oxydation des minéraux), mais également en ce qui concerne les équipements (p. ex. corrosion par de l'acide fluorhydrique [ $\text{HF}$ ] due à la présence de fluor). Par contre, dans le cas où l'émission de ces composés survient seulement lors de la première oxydation, il a été convenu que ceux-ci demeurent potentiellement utilisables. Finalement, pour des raisons similaires, les minéraux associés à des composés radioactifs sont évidemment rejetés.

Mentionnons qu'en vue de l'utilisation des substances minérales dans le procédé CLC, l'émission de particules de métaux liée à l'attrition du porteur demeurent un des principaux problèmes associés à la santé des opérateurs. Ainsi, il est crucial de procéder à la quantification de l'attrition des porteurs les plus prometteurs avant d'entrevoir une quelconque utilisation à grande échelle.

### **2.1.3 État du minerais/importance des étapes de préparation**

Puisque l'élément déclencheur de la présente recherche de porteurs d'oxygène d'origine minérale repose sur des considérations d'ordre économique associées au coût de fabrication des porteurs

de synthèse (p. ex. nickel supporté sur spinelle nickel-alumine :  $\text{NiO/NiAl}_2\text{O}_4$ ), les minéraux potentiels ne doivent nécessiter que des étapes de prétraitement minimales. Ceux-ci doivent donc être utilisables soit directement (cas des sables minéraux), ou encore ne nécessiter que peu d'étapes de préparation (p. ex. concassage, tamisage, concentration mécanique). Ainsi, les minéraux ne nécessitant pas d'étapes de prétraitement chimiques (p. ex. lixiviation de certains éléments par prétraitement acide) ont été favorisés.

#### **2.1.4 Abondance relative des minéraux**

En raison d'évidentes contraintes associées à la rareté d'une substance dans le cadre d'une utilisation industrielle, des minéraux relativement abondants ont été priorisés. Ainsi, une fois un porteur d'oxygène potentiel identifié, une revue préliminaire peut être entreprise afin de valider la disponibilité du minerai. De cette façon, seuls des porteurs d'oxygène présents en quantités importantes sont retenus (exclusion des métaux rares et oxydes correspondant). Ainsi, et tel que mentionné précédemment, seuls les minéraux des éléments des quatre premières périodes ont été considérés.

### **2.2 Approvisionnement des minéraux**

Une fois les minéraux sélectionnés sur la base des critères présentés, l'approvisionnement peut débuter. Le processus d'approvisionnement se résume en une recherche préliminaire des sources d'approvisionnement (recherches de compagnies minières sur internet, discussion avec des spécialistes et professeurs dans le domaine de la géologie, du génie géologique, du génie des mines, collectionneurs, etc.), une prise de contact avec les intervenants (téléphone, courrier électronique), la préparation d'une demande d'échantillon (formulaire dans certains cas, discussions ou échanges dans d'autres cas), l'achat ou l'approvisionnement, et la réception des minéraux.

Plusieurs sources d'approvisionnement en minéraux ont été exploitées. Ainsi, des entreprises dans le domaine minier (Rio Tinto/QIT Fer et Titane, Adex Mining, Cabot, North American Tungsten, Xstrata), des organismes publics (Ressources Naturelles du Nouveau-Brunswick (Canada)), musées (Musée Minéralogique de Thedford Mines), départements d'université (Département du Génie des Mines et Génie Géologique de l'École Polytechnique de Montréal), collectionneur privés (Minérobec inc.) et entreprises privées (Total) ont été sollicités pour

s'approvisionner en minéraux potentiellement utilisables comme porteurs d'oxygène dans le procédé CLC.

Ce processus d'approvisionnement s'est déroulé tout au long du projet, en raison des délais parfois considérables entre la prise de contact, la demande d'approvisionnement et la réception des minéraux.

## **2.3 Détermination expérimentale de la capacité de transfert d'oxygène des minéraux sélectionnés**

De façon à quantifier expérimentalement la capacité de transfert d'oxygène des différents minéraux sélectionnés, des essais d'oxydoréduction sur divers équipements et selon diverses conditions hydrodynamiques ont été réalisés. Préalablement, les minéraux ont dû être préparés en vue des essais. Ainsi, des étapes de concassage/broyage (manuel et mécanique) ont été réalisées, suivi de tamisage afin d'obtenir une granulométrie de particules de 100-200 microns. Suite à cette préparation, des essais d'oxydoréduction sur analyseur thermogravimétrique (thermobalance) ont d'abord été réalisés (faible pénétration des gaz), puis des essais sur lit fixe, et finalement sur microréacteur opérant en mode lit fixe et lit fluidisé ont également été effectués. Les équipements utilisés, de même que leur méthodologie d'utilisation sont décrits dans les sous-sections qui suivent.

### **2.3.1 Thermobalance**

Afin d'effectuer un premier tri relatifs aux porteurs d'oxygène potentiellement utilisables dans le procédé CLC, des essais d'analyse thermogravimétrique (thermobalance) ont été réalisés. Ces essais ont été réalisés sur deux appareils : Q5000IR de TA Instruments et TGA/SDTA 851e de Mettler Toledo. Les différences entre ces appareils résident tant au niveau des températures maximales atteignables (respectivement 1 200 et 1 000°C), les débits de gaz réactif (respectivement 20 et 50 ml/min (TPN)), les quantités d'échantillons pouvant être insérées dans la cellule (respectivement 20 et 60 mg) ainsi qu'en ce qui concerne le mécanisme de chauffage. Dans le cas du Q5000IR, le chauffage est assuré par des ampoules IR, alors que pour le TGA/SDTA 851e, celui-ci est assuré par des résistances électriques.

Cette différence entre les mécanismes de chauffage a ainsi entraîné des limitations quant aux conditions expérimentales. En effet, le chauffage par ampoules IR limite la nature des gaz pouvant être employés. Ainsi, il a été impossible de procéder aux cycles de réduction sous méthane à l'aide du Q5000IR sous peine de brûler prématurément les ampoules IR. Cette limitation s'est révélée malheureuse en raison de la plus grande précision de l'appareil pour ce qui est de la détection des variations de masse (de l'ordre du dixième de milligramme). Or, en raison des faibles capacités de transfert d'oxygène de certains minéraux lors des réductions, cette limitation s'est avérée très importante : certaines variations de masse n'ont pu être détectées avec le TGA/SDTA 851e. En raison des limitations de sensibilité de détection de variations de masse du TGA/SDTA 851e, seules les variations de masse des « bons » porteurs ont pu être détectées à l'aide de cet appareil.

Ainsi, seuls les gains de masse lors des pré-oxydations ont pu être enregistrés à l'aide du Q5000IR, alors que des cycles d'oxydoréduction ont pu être réalisés à l'aide du TGA/SDTA 851e. Pour y arriver, une valve quatre voies (trois voies entrantes et une sortante) a été installée à l'entrée des gaz réactifs de la thermobalance. Ainsi, il a été possible d'alimenter séquentiellement un gaz réducteur (10% de méthane, balance azote), un gaz inerte (azote) et un gaz oxydant (air) dans la cellule. Les essais ont été réalisés avec une faible masse de minerais (entre 20 et 40 mg) déposée dans un creuset d'alumine.

Par contre, l'utilisation d'une valve quatre voies a causée d'importantes poussées d'Archimède lors des modulations des gaz. En effet, sans la présence d'évent pour les gaz en mode attente (p. ex. air et azote lors des réductions), une surpression est créée et ainsi une variation de masse due à l'hydrostatique du système est enregistrée. La création de blanc n'a pas pu corriger ce problème. En effet, puisque les changements de position de la valve ont été réalisés manuellement, il s'est avéré très difficile de corriger le problème.

Les désavantages de l'utilisation de thermobalance pour la sélection de porteurs d'oxygène résident, entre autres, dans l'impossibilité de détecter les variations de masses dues aux phénomènes combinés de perte de masse par transfert d'oxygène et gains de masse dus au dépôt de carbone pour certains porteurs. Aussi, en raison de la conception des thermobalances (creuset au-dessus duquel circule le gaz réactif), les conditions hydrodynamiques diffèrent

considérablement de l'application industrielle souhaitée, soit le procédé à lit fluidisé. Par contre, les phénomènes d'agglomération ont pu être détectés lors de ces essais.

### 2.3.2 Microréacteur

Des essais sur microréacteur de 7 mm de diamètre (interne) ont aussi été réalisés. Un tube de quartz de 30 cm de long, dans lequel un morceau de laine minérale (0,5-0,7 grammes) est inséré et appuyé sur des encoches latérales (au milieu du tube, de part et d'autre), et dans lequel 1 à 2 grammes de minerais tamisé (106-212 microns) est ajouté, est inséré dans un four chauffé par des résistances électriques. Le tube est raccordé au système d'alimentation des gaz (contrôleurs de débit et valve automatique six voies). Un thermocouple est inséré à l'intérieur du lit et la sortie est raccordée au spectromètre de masse, tel qu'illustré sur la Figure 2.3.

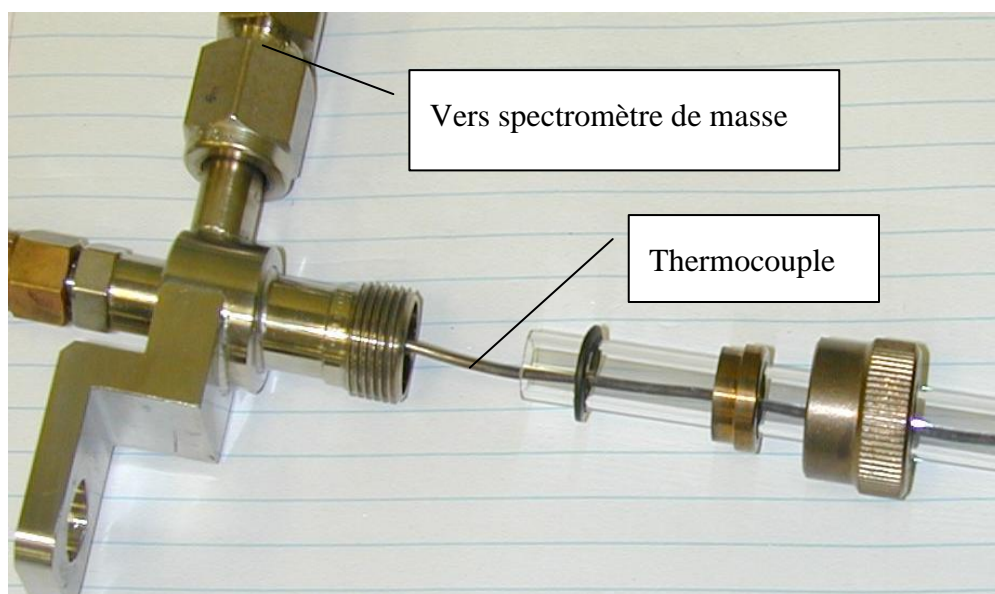


Figure 2.3 : Portion supérieure du tube de quartz du microréacteur

Une fois le raccord opéré, le tube est inséré dans le four, tel qu'illustré sur la Figure 2.4.

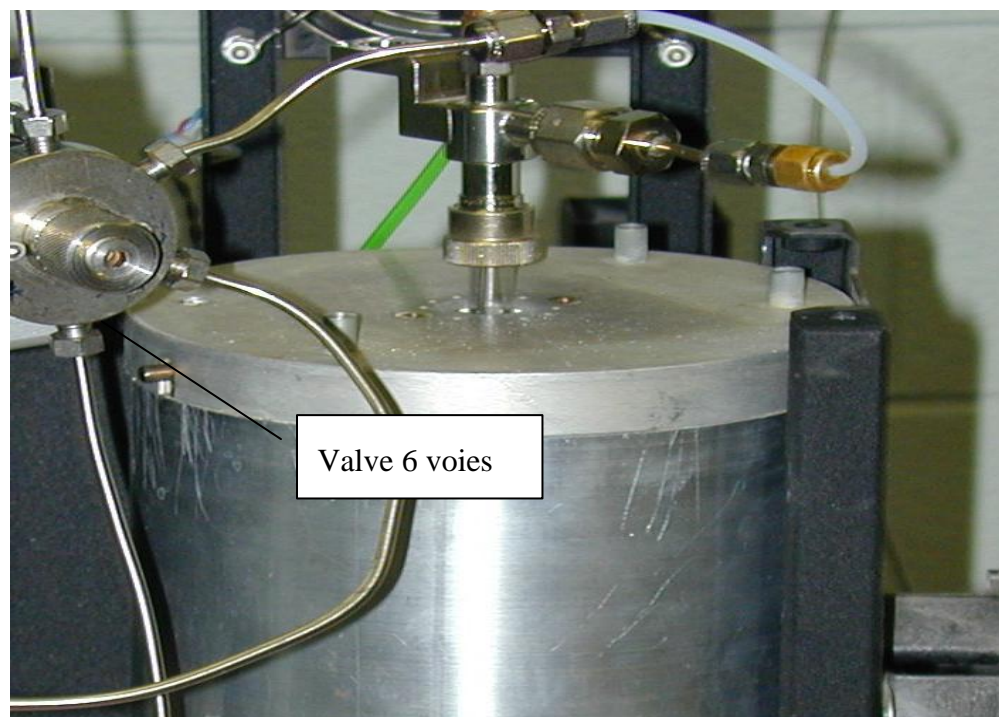


Figure 2.4 : Microréacteur opéré en lit fixe

Les essais sur microréacteur ont d'abord été réalisés en mode lit fixe (alimentation des gaz du haut vers le bas), mais l'analyse des données a démontré d'importantes variations de température dans le lit (de l'ordre de quelques dizaines de degrés lors des phases de ré-oxydation). Ainsi, pour pallier les gradients de température, la configuration lit fluidisé a été favorisée (alimentation des gaz du bas vers le haut). Pour s'assurer d'atteindre la vitesse minimale de fluidisation, un capteur différentiel de pression a été utilisé, et la vitesse des gaz a ainsi été augmentée jusqu'à l'atteinte d'une perte de charge constante.

L'analyse des gaz de combustion, mesurés à l'aide d'un spectromètre de masse, a par la suite permis de quantifier la capacité de transfert d'oxygène des différents minéraux sélectionnés.

### 2.3.3 Spectromètre de masse

Un spectromètre de masse quadripolaire de marque Hiden® (Modèle QIC-20) a été utilisé en vue de procéder à l'analyse de la distribution des gaz de combustion obtenue lors des essais d'oxydoréduction. Une vue d'ensemble du montage microréacteur et spectromètre de masse est donnée sur la Figure 2.5.

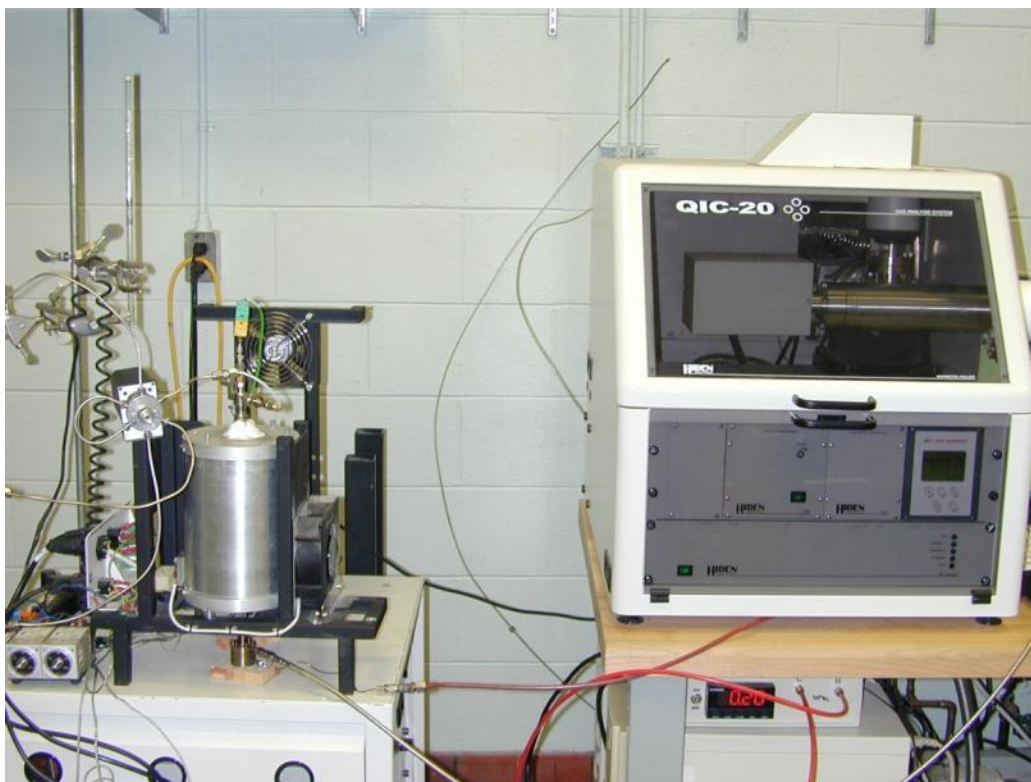


Figure 2.5 : Microréacteur (à gauche) et spectromètre de masse (à droite)

Les données brutes du spectromètre de masse représentant le voltage du détecteur pour un ratio masse moléculaire/charge donné, une première transformation consiste à normaliser ces signaux de façon à obtenir une première approximation des fractions volumiques de chacun des gaz. Cette première approximation est par la suite corrigée en calibrant les signaux normalisés. Pour y arriver, la sensibilité relative du spectromètre pour chacun des gaz est calculée.

La valeur de sensibilité relative pour chacun des gaz est obtenue en procédant à la calibration du spectromètre de masse. Pour y arriver, un cylindre contenant un mélange gazeux de concentrations connues certifiées par un laboratoire externe (par chromatographie en phase gazeuse), et semblable à la composition des gaz que nous nous attendons à trouver lors de nos essais<sup>2</sup>, est analysé à l'aide du spectromètre de masse. Après normalisation des valeurs de fractions volumiques, un facteur de sensibilité relative pour chacun des gaz est calculé

---

<sup>2</sup> À ces fins, des concentrations en hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et de méthane voisines de 5% ont été choisies, et de 21% pour l'oxygène.

<sup>3</sup> Calculé selon la loi d'Antoine (en supposant un comportement de gaz parfait)

(connaissant la composition des gaz). Cette procédure a montré des valeurs de sensibilité relative près de l'unité, sauf dans le cas de l'hydrogène (variant entre 3 et 4). Afin de s'adapter à la sensibilité variable du spectromètre de masse pour les gaz, la calibration a été répétée avant et après chacun des essais.

## **2.4 Caractérisation des conditions favorisant l'agglomération de certains minéraux et caractérisation de l'agglomération**

Un des objectifs initiaux de ce programme expérimental consistaient dans un premier temps à caractériser et à pallier les problèmes d'agglomération lors de l'oxydoréduction de l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ), un porteur d'oxygène minéral proposé par Total et largement utilisé par les divers groupes de recherches impliqués dans le développement du procédé CLC, avec comme seul paramètre les conditions opératoires (température, rampe de chauffage, nature des gaz, etc.). En fait, la minimisation de l'agglomération lors de la phase initiale de pré-oxydation était recherchée. Pour y arriver, des essais sur thermobalance, mais aussi sur lit fixe horizontal, ont été réalisés. De même, la caractérisation des agglomérats obtenus a été réalisée à l'aide de diffraction à rayons X, spectroscopie à dispersion d'électron, et microscopie à balayage. Les différents équipements utilisés, de même que leur méthodologie d'utilisation, sont brièvement exposés ici.

### **2.4.1 Lit fixe horizontal**

Un lit fixe horizontal de 2 cm de diamètre a également été utilisé pour réaliser les essais de minimisation de l'agglomération. Pour ce faire, un tube d'alumine de 50 cm de long a été utilisé. Un échantillon comprenant entre 10 et 15 grammes de minerais (correspondant à une hauteur de lit de 5 à 7 cm) est inséré entre deux morceaux de laine minérale, puis une gaine d'alumine dans lequel se trouve un thermocouple, est inséré dans le lit de minerais. La position horizontale du lit fixe fait en sorte que le thermocouple a tendance à ramollir. Ainsi, la gaine d'alumine assure le maintien de son intégrité.

Le réacteur d'alumine est par la suite inséré dans un four chauffé par des résistances électriques, et chauffé jusqu'à une température de consigne, à un taux correspondant approximativement à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  dans sa portion linéaire. En effet, le taux de chauffage correspond à une sigmoïde, oscillant puis se stabilisant à la température de consigne. Il est à noter que le contrôle de la



température du four est réalisé à l'aide d'un thermocouple situé à l'intérieur du four, et les températures du lit et du four diffèrent d'environ 40°C. La stratégie utilisée a donc été de procéder au chauffage du lit jusqu'à une température de 400°C (consigne du four), puis cette température a été comparé à celle du lit. La position du thermocouple à l'intérieur du lit a par la suite été modifiée pour déterminer le point le plus chaud du lit, et la différence de température du lit et du four a pu être déterminée. Une température de consigne du four correspondant à la température de consigne du lit souhaité a ainsi pu être déterminée.

Le système d'alimentation du réacteur en lit fixe a permis d'alimenter 80 ml/min (TPN) (soit une vitesse superficielle de gaz de 0,4 cm/s) d'un gaz réactif (air ou méthane) ou inerte (azote) avec la possibilité de saturer le courant en vapeur d'eau. En effet, la présence d'un saturateur permettant d'atteindre des températures d'eau de 60°C, correspondant à une fraction volumique d'eau de 20% dans le courant gazeux<sup>3</sup> a été utilisé pour obtenir une certaine pression partielle de vapeur d'eau. Ce montage a surtout été utilisé pour procéder à des essais de minimisation de l'agglomération de l'ilménite en mode lit fixe (pour simuler les conditions de faibles circulation de gaz dans un lit fluidisé).

## 2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Afin de procéder à la caractérisation de l'agglomération des porteurs d'oxygène, nous avons dans un premier temps fait appel à la microscopie électronique à balayage. Ainsi, la structure des agglomérats a pu être visualisée. Pour y arriver, deux microscopes électroniques ont été utilisés. Les deux appareils (microscope à effet de champ JEOL JSM-7600 TFE et un microscope à balayage JSM 840A) diffèrent surtout au niveau de la résolution des images (de l'ordre de la centaine de nanomètres pour le JSM 840A et de l'ordre du nanomètre pour le JSM-7600 TFE, dans le cas de matériel hautement conducteur), ainsi que de la possibilité de procéder à des analyses de spectroscopie à dispersion d'électrons (modèle JSM 840A seulement). Dans les deux cas, les potentiels utilisés pour produire les images a été de l'ordre de 1 à 10 kV (poudres conductrices).

---

<sup>3</sup> Calculé selon la loi d'Antoine (en supposant un comportement de gaz parfait)

### 2.4.3 Spectroscopie à dispersion d'électrons

Le microscope à balayage JSM 840A étant muni d'un dispositif de Oxford Instruments (*INCA x-sight*) permettant la spectroscopie à dispersion d'électron, il a été possible d'analyser la surface de régions précises des poudres et agglomérats de façon à en connaître la composition élémentaire. En effet, le principe de spectroscopie à dispersion d'électrons consiste à envoyer un faisceau d'électrons (avec une énergie de 1 à 10 kV pour les essais réalisés) sur une région, et d'analyser les radiations incidentes. Malheureusement, il est très difficile de concentrer le faisceau sur une région de faible diamètre (limite de l'ordre de quelques microns), ainsi, d'importantes incertitudes sont demeurées quant à la composition exacte des agglomérats.

### 2.4.4 Diffractions à rayons X (DRX)

De façon à caractériser les changements minéralogiques survenant lors des diverses phases des cycles d'oxydoréduction, la diffraction à rayons X a été mise à contribution. L'appareil utilisé, un X'Pert de Philips, permet aussi l'analyse des résultats par comparaison des signaux bruts ainsi que des pics d'intensité avec ceux contenus dans diverses bases de données. Les essais de DRX ont été réalisés en utilisant des radiations de cuivre  $K\alpha$  à une vitesse de  $0,02^\circ/\text{min}$  ( $2\theta$ ) et à un pas de  $0.02^\circ$ .

### 2.4.5 Surface B.E.T.

Les surfaces des échantillons de poudre ont été caractérisées à l'aide du Flowsorb® de Micromeritics. Cet appareil permet des mesures de surfaces par le biais d'une méthode d'adsorption et de désorption d'azote en continu. Les échantillons de 0,2-0,3 grammes ont d'abord été soumis à un séchage sous vide à  $150^\circ\text{C}$  pendant une heure, puis 5 mesures d'adsorption et de désorption ont été réalisées (après avoir préalablement calibré l'appareil par injection manuelle de 1 ml d'azote). Les lectures en mode adsorption ont été réalisées en trempant la cellule d'essai dans un vase de Dewar contenant de l'azote liquide, puis en faisant circuler dans la cellule un gaz contenant 30% d'azote dans de l'hélium. Les mesures en désorption ont été effectuées suite à celles-ci, mais en trempant cette fois la cellule dans un vase de Dewar contenant de l'eau. Par la suite, les valeurs moyennes de surface ont été calculées (en prenant d'abord le ratio surface sur masse d'échantillon), puis les incertitudes ont été calculées.

par la méthode dite des extrêmes (obtenues par la demi-différence des valeurs extrêmes de surface en mode adsorption et désorption).

## 2.5 Traitement mathématique et calculs d'incertitudes

De façon à déterminer la capacité de transfert d'oxygène expérimentale lors des essais d'oxydoréduction, un bilan sur l'oxygène transféré a été effectué à l'aide de la composition des gaz de combustion mesurés par le spectromètre de masse lors des essais sur microréacteur. La procédure de calcul utilisé sera explicitée dans les sous-sections qui suivent, tout comme le calcul des incertitudes associés. Mentionnons que pour les autres mesures (gains/pertes de masse sur thermobalance), les incertitudes sont obtenues par la méthode dite des extrêmes (demi-différence des valeurs maximale et minimale) pour les essais réalisés en dupli- et triplicata.

### 2.5.1 Calculs de la capacité de transfert d'oxygène expérimentale

La capacité de transfert d'oxygène a été déterminée par le biais de bilans de matières sur les gaz de combustion, tels que mesurés par le spectromètre de masse. Les calculs ont été effectués selon la procédure suivante (après transformation des signaux bruts du spectromètre de masse par le biais de la calibration) :

- i) Bilan sur l'argon (détermination du débit volumique à la sortie)

$$F_{Ar,IN} = F_{Ar,OUT}$$

$$\frac{P_{IN} * V_{IN}}{R * T_{IN}} y_{Ar,IN} = \frac{P_{OUT} * V_{OUT}}{R * T_{OUT}} y_{Ar,OUT}$$

$$V_{OUT} \approx V_{IN} * \frac{T_{OUT}}{T_{IN}} * \frac{y_{Ar,IN}}{y_{Ar,OUT}}$$

Hypothèses :

- Gaz parfaits
- La pression différentielle dans le réacteur n'étant que de quelques pouces d'eau (typiquement 1-2 po), la pression est considérée constante.

- ii) Bilan sur l'oxygène (détermination de la capacité de transfert d'oxygène lors d'une réduction)

$$dR_{o,red} = \frac{F_{CO,OUT} + F_{H_2O,OUT} + 2F_{CO_2,OUT}}{m_m}$$

avec  $m_m$ , la masse de minerais utilisée lors de l'essai. Il est à noter que ce bilan sur l'oxygène ne vaut que dans le cas où le gaz réducteur ne contient pas d'oxygène (nommément le méthane dans ces essais). En effet, pour du monoxyde de carbone, l'équation de bilan devient :

$$dR_{o,red} = \frac{F_{H_2O,OUT} + F_{CO_2,OUT}}{m_m}$$

Ceci dit, à des fins de clarté, nous ne présentons le développement complet des équations de bilan que pour le cas du méthane.

$$dR_{o,red} = \frac{F_{OUT}}{m_m} \times (y_{CO,OUT} + y_{H_2O,OUT} + 2y_{CO_2,OUT})$$

$$R_{o,red} = \frac{P_{OUT} V_{IN}}{m_m R T_{IN}} \times \int_{t_{red,0}}^{t_{red,f}} \frac{y_{Ar,IN}}{y_{Ar,OUT}} \times (y_{CO,OUT} + y_{H_2O,OUT} + 2y_{CO_2,OUT}) dt$$

Notons qu'en raison de fuites d'air ambiant dans le réacteur, ou encore au niveau du branchement du capillaire du spectromètre de masse, une correction pour le signal résiduel d'azote (confondu avec le monoxyde de carbone en raison de leur ratio masse molaire/charge identique) a été opérée. Pour y arriver, nous avons soustrait de l'aire sous la courbe la surface d'un trapèze formé par le signal résiduel. Le trapèze a été défini tel que sa base correspond à la durée du cycle de réduction, et ses sommets aux valeurs résiduelles de débit de CO au début et à la fin d'un cycle.

L'intégrale a été calculée par une méthode numérique à l'aide du logiciel MATLAB® R2008b (méthode de Simpson 1/3 composée avec un nombre maximal de sous-intervalles, c'est-à-dire en considérant tous les points d'échantillonnage) et correspond évidemment à l'aire sous la courbe de la somme des fractions molaires des gaz émis contenant un ou des atomes d'oxygène, multiplié par le débit de gaz sur la quantité de minéraux utilisé (sur une base sèche).

### **2.5.2 Incertitudes sur la capacité de transfert d'oxygène déterminée expérimentalement**

Le calcul des incertitudes associées aux valeurs de capacité de transfert d'oxygène déterminée expérimentalement a été obtenu par le biais d'un bilan de masse sur les différents éléments alimenté au microréacteur (carbone et hydrogène<sup>4</sup>). Il convient de préciser que ce bilan a été calculé sur la quantité totale de gaz (aire sous les courbes de débits molaires de gaz), et non sur les valeurs ponctuelles.

Ainsi, les quantités totales de chacun des éléments, obtenues en prenant l'aire sous la courbe des débits molaires, ont été comparées aux quantités totales alimentées (quantités connues). Les différences pour les bilans sur le carbone et sur l'hydrogène ont été comparées. La différence maximale (dans tous les cas obtenue pour le bilan sur le carbone) a été considérée comme l'incertitude sur les valeurs mesurées de transfert d'oxygène. Ces incertitudes se sont révélées dans tous les cas voisines de 10% (mass.).

Certains minéraux se sont avérés susceptibles de former des carbures et carbonyles lors de la réduction sous méthane (résultats mis au jour par le biais des analyses de DRX). Dans ces cas, le bilan sur le carbone n'a pu être considéré et les incertitudes ont été calculées par bilan sur l'hydrogène. En effet, en raison de l'indisponibilité d'étalons de mesures, il a été impossible de quantifier la quantité de carbures et carbonyles formés par DRX.

---

<sup>4</sup> Un bilan sur l'oxygène ne permet pas de quantifier l'incertitude puisque la quantité d'oxygène alimentée (oxygène disponible à même la structure du porteur d'oxygène) est inconnue

## CHAPITRE 3 RÉSULTATS

Cette section présente le choix des minéraux sélectionnés ainsi que les justifications derrière ces choix, de même que les principaux résultats. Les résultats des calculs d'équilibre thermodynamique sont présentés en annexe (annexe 2) dans le cas où ceux-ci sont redondants.

### 3.1 Minéraux retenus sur la base des critères de sélection

Une fois les critères de sélection adoptés, l'étude des divers porteurs d'oxygène minéraux potentiellement utilisables dans le procédé CLC peut commencer. Une revue des différentes formes minérales a donc été entreprise, puis la sélection de plusieurs porteurs potentiels a pu être possible. Il convient de préciser que malgré l'adoption de critères rigoureux, la connaissance de la nature chimique des porteurs d'oxygène de synthèse actuellement utilisés dans le procédé CLC a également guidé le choix d'inclure ou non les minéraux formés par certains éléments.

Le Tableau 3.1 résume le choix des porteurs d'oxygène potentiels, sur la base des critères de sélection précédemment décrits, et sur la base des informations provenant de la littérature scientifique.

Tableau 3.1 : Minéraux retenus sur la base des critères de sélection

Élément	Minéraux	Formule moléculaire	Provenance
<b>Be</b>	Beryl	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	É.-U. (Maine)
<b>V</b>	Vanadinite (sur Goéthite)	$\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_3)$ sur $\text{FeO}(\text{OH})$	Maroc
	Carnotite	$\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	É.-U. (Utah)
<b>Mn</b>	Pyrolusite	$\text{MnO}_2$	É.-U. (Californie), Gabon
	Psilomélane	$(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$	Brésil

Tableau 3.1 : Minéraux retenus sur la base des critères de sélection (suite)

Élément	Minéraux	Formule moléculaire	Provenance
<b>Fe</b>	Ilménite	$\text{FeTiO}_3$	Madagascar, Canada (Québec), Afrique du Sud
	Hématite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Canada
	Limonite	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Canada
<b>Ni</b>	Millérite/Pentlandite	$(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8$	Canada (Ontario)
<b>Cu</b>	Cuprite	$\text{Cu}_2\text{O}$	É.-U.
<b>Zn</b>	Zincite	$\text{ZnO}$	É.-U. (New Jersey)
<b>Mg</b>	Brucite fibreuse	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Canada (Québec)
	Brucite massive	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Canada (Québec)
<b>Co</b>	Cobaltite	$\text{CoAsS}$	É.-U.

Dans les sous-sections qui suivent, nous présentons les motivations derrière l'inclusion ou l'exclusion de porteurs potentiels. Ces quelques remarques sont présentées en concordance avec la classification périodique des éléments.

### 3.1.1 Minéraux du groupe I A (Li, Na, K, Rb et Cs)

Les métaux du groupe I A présente les capacités de transfert théoriques parmi les plus élevées, allant jusqu'à 54% pour l'oxyde de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}$ ). Malheureusement, les métaux de ce groupe présentent tous des points de fusion inférieurs à  $181^\circ\text{C}$ , et des températures d'ébullition inférieure à la température d'opération du procédé CLC, sauf dans le cas du lithium et du sodium. Aussi, leur extrême réactivité avec l'air et l'eau font en sorte qu'ils peuvent difficilement exister sous

forme métallique. En fait, les métaux des groupes IA et IIA n'existent nulle part dans la nature à l'état métallique [139]. Des oxydes des métaux du groupe IA s'avèrent donc inutilisables pour le procédé CLC.

### 3.1.2 Minéraux du groupe II A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Considérant que l'oxyde de calcium est utilisé dans un des procédés CLC développés par Alstom [140], il serait peu opportuniste de ne pas s'intéresser aux métaux du groupe IIA. De plus, les oxydes de ces métaux (de formes  $\text{MeO}$ , p. ex. oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) obtenu à partir de la brucite  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  pré-oxydée) présentent des capacités de transfert d'oxygène très intéressantes (jusqu'à 64% dans le cas de l'oxyde de béryllium). En effet, comme les oxydes des métaux du groupe IIA se présentent sous la forme  $\text{MeO}$  (p. ex.  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ), les capacités de transfert sont maximales, par rapport aux formes  $\text{Me}_i\text{O}_j$  faisant intervenir un dénominateur plus élevé (expression mathématique de la capacité de transfert d'oxygène théorique).

Les énergies de liaison métal-oxygène diminuant avec le numéro atomique croissant, un compromis entre capacité de transfert d'oxygène et énergie à apporter au système (sans considérer pour le moment le bilan global des réactions de réduction, c.-à-d. l'exothermicité ou endothermicité des réactions en jeu) pourrait être souhaitable.

Les points de fusion bas des métaux du groupe II A (à l'exception du béryllium) sont aussi à considérer. Les métaux du groupe II A présentent tous des points de fusion en deçà de la température d'opération du procédé CLC ( $800^\circ\text{C}$ ), sauf dans les cas du béryllium ( $1\,278^\circ\text{C}$ ) et du calcium ( $839^\circ\text{C}$ ). La formation de ponts métalliques liquides en périphérie des particules, lors de la réduction par le méthane, pourrait entraîner des problèmes d'agglomération pouvant mener à la défluidisation du lit du réacteur de réduction.

#### 3.1.2.1 Minéraux du béryllium

Dans le cas du béryllium, on observe d'abord que l'énergie de dissociation de la liaison Be-O est parmi les plus élevées. Aussi, une étude des équilibres thermodynamiques révèle que l'oxyde de béryllium est inerte du point de vue du transfert d'oxygène (bien que subissant un changement cristallographique et semblant présenter un effet catalytique pour la décomposition thermique du méthane). Selon le résultat de ces calculs d'équilibre, seule une décomposition thermique du méthane semble possible :



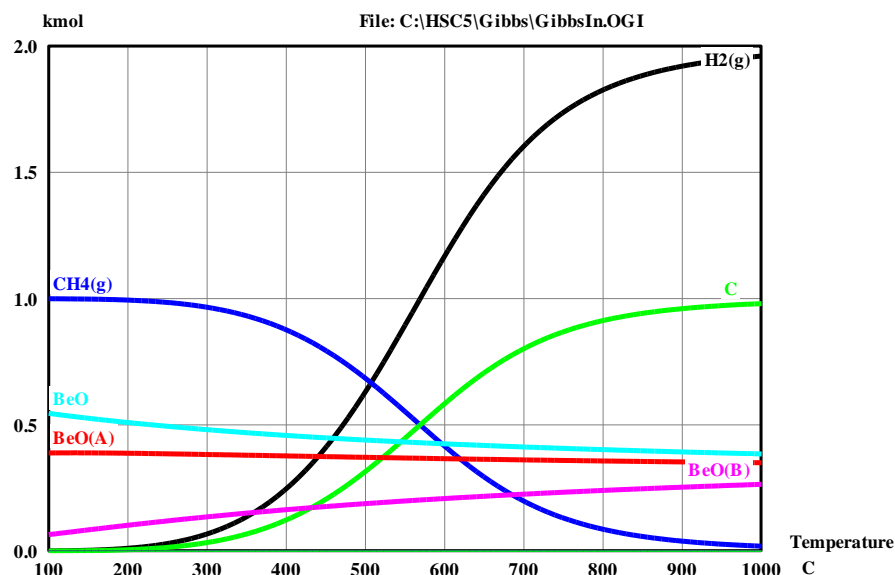


Figure 3.1 : Composition à l'équilibre d'un mélange équimolaire méthane/oxyde de béryllium

Le béryllium apparaît donc comme peu intéressant pour le procédé CLC. Par contre, tel que mentionné précédemment, les bases de données permettant d'effectuer les calculs d'équilibre présentent souvent des lacunes en ce qui concerne les formes minérales, de même que les réactions gaz-solides. Ainsi, puisque les oxydes de calcium sont utilisés dans les boucles de captation du dioxyde de carbone (voir plus bas), les minéraux de béryllium, de par leurs propriétés physicochimiques semblables, nous sont apparus comme potentiellement intéressants, et ce, malgré la toxicité des poudres et fines du béryllium (capables de déplacer les atomes de magnésium dans les enzymes présentes dans le corps humain [141]). Un minéral du béryllium a donc été choisi pour les essais d'oxydoréduction (béryl). On remarque aussi que le béryllium, malgré une abondance relative médiane, est facilement accessible à la surface de la croûte terrestre [141].

### 3.1.2.2 Minéraux du magnésium

En raison du caractère arbitraire des critères permettant de prédire les épisodes d'agglomération ainsi que de leur incertaine fiabilité, nous avons choisi de soumettre l'oxyde de magnésium (brucite  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  oxydée) aux essais d'oxydoréduction, malgré un point de fusion faible pour le magnésium métallique ( $651^\circ\text{C}$ ). En effet, en plus de présenter une capacité de transfert d'oxygène théorique élevée (40% dans sa forme oxydée  $\text{MgO}$ ), l'abondance du magnésium ( $8^\circ$

élément le plus abondant dans la croûte terrestre [141]) est à toute fin pratique sans limite si on considère sa concentration de 0,13% dans l'eau de mer, en plus de son omniprésence sous forme de carbonates (magnésite  $[\text{MgCO}_3]$  et dolomite  $[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$ ), sulfates (epsomite  $[\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ , langbeinite  $[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$ , etc.) et silicates (olivine  $[(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ , stéatite  $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ , chrysotile  $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ , etc.) [141].

En ce qui concerne les produits d'oxydation du méthane par l'oxyde de magnésium, les résultats des calculs d'équilibre ne nous auront en fait rien appris (voir annexe 2), sinon une décomposition thermique du méthane (phénomène prédit avec ou sans porteurs d'oxygène).

La brucite est typiquement utilisée en tant que réfractaire, comme retardataire de feu et de fumée, et on la retrouve surtout au Canada et aux États-Unis (Nevada, Washington) [81]. La brucite ne présente aucune toxicité. Au contraire, on l'utilise en médecine depuis longtemps pour ces propriétés antiacide et laxative (lait de magnésie) [142]. Par contre, la brucite se présente sous deux formes : la brucite massive et fibreuse (aussi appelée némalite). Malheureusement, la brucite fibreuse est associée aux veines d'amiante chrysotile. L'inhalation des fibres de némalite peut causer des cancers du poumon [81]. Ainsi, la brucite massive a été soumise aux essais d'oxydoréduction. Or, la brucite fibreuse a également été soumise aux essais d'oxydoréduction en raison d'une méprise lors de l'approvisionnement de la brucite massive. Nous verrons plus loin que cet essai initialement non-prévu a permis de noter une capacité de transfert insoupçonnée.

### 3.1.2.3 Minéraux du calcium

Le cas du calcium est particulier en ce sens que nous ne l'avons pas choisi pour des raisons de respect de propriétés intellectuelles. En effet, Alstom Technology Ltd, un groupe majeur dans le domaine des infrastructures de production d'électricité et de transport ferroviaire, a déposé divers brevets concernant l'utilisation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) en tant que porteur d'oxygène dans le procédé CLC [140]. En fait, le procédé d'Alstom est constitué d'une double boucle  $\text{CaS} \rightarrow \text{CaSO}_4$  (transfert d'oxygène) et  $\text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$  (captation du  $\text{CO}_2$ ). Ainsi, pour éviter toutes complications légales, les porteurs à base de calcium n'ont pas été considérés (suites à des discussions avec les partenaires industriels du projet).

### 3.1.2.4 Minéraux des éléments suivants

Les éléments suivants (strontium et baryum) du groupe II A n'ont pas été considérés en raison de leur rareté, ou encore de leur propriété radioactive (radium).

## 3.1.3 Métaux de transition

### 3.1.3.1 Minéraux du groupe III B (Sc, Y, La, Ac)

Les métaux du groupe III B sont très rares. Par exemple, le scandium est le 50<sup>e</sup> élément le plus abondant sur Terre, avec une concentration moyenne de 22 mg/kg [141]. Aussi, les minéraux de ces métaux adoptent des formules moléculaires de type  $\text{Me}_2\text{O}_3$  (seul état de valence adopté : +3 [141]). La forme réduite des oxydes de ces métaux est la forme métallique. Conséquemment, la variation d'énergie libre des réactions de réduction de ces composés est très élevée.

La réactivité des métaux de ce groupe est également très faible. Ainsi, l'ajout d'yttrium au fer, vanadium, chrome, niobium et autres métaux permet d'améliorer la résistance de ces derniers à l'oxydation à haute température [141]. On conçoit donc que ces métaux sont peu intéressants en tant que porteurs d'oxygène pour le procédé CLC.

### 3.1.3.2 Minéraux du groupe IV B (Ti, Zr, Hf)

Malgré leur abondance, l'extrême réactivité des métaux du groupe IV B fait en sorte qu'il est très difficile de les obtenir sous forme métallique [141]. Ainsi, la réduction des oxydes de ces métaux (de formule moléculaire  $\text{MeO}_2$ ) semble impossible aux conditions d'opération du procédé CLC. Pour illustrer cet état des choses, on note qu'aux conditions d'opération du procédé CLC, l'oxyde de titane ne présente qu'un changement cristallographique entre les formes anatase et rutile (résultat non-présenté des calculs d'équilibre). Ainsi, les oxydes de ces métaux ne présentent aucun intérêt pour le procédé CLC.

### 3.1.3.3 Minéraux du groupe V B (V, Nb, Ta)

Sachant que les oxydes de vanadium sont utilisés en tant que catalyseurs d'oxydation (VPO :  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) dans le procédé de production d'anhydride maléique à partir de n-butane [143-145], il serait peu opportuniste de ne pas s'attarder sur la possibilité d'utiliser les oxydes de vanadium dans le procédé CLC. De même, le vanadium constitue en fait le 5<sup>e</sup> élément de transition le plus

commun après le fer, le titane, le manganèse et le zirconium [141]. L'abondance des éléments du groupe V B diminue d'un ordre de grandeur entre le vanadium et le niobium, et le niobium et le tantale.

Les minéraux contenant du vanadium sont très nombreux (plus de soixante), les plus importants étant la patronite ( $\text{VS}_4$ ), la roscoélite ( $\text{K}(\text{V},\text{Al},\text{Mg})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), la carnotite ( $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ ) et la vanadinite ( $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$ ). Or, malgré une toxicité variable des composés du vanadium (essentiellement au niveau de dommages réversibles des systèmes respiratoire et conjonctival [146]), ces derniers sont souvent associés à des composés problématiques (uranium dans le cas de la carnotite, plomb et chlore dans le cas de la vanadinite). On retrouve des minéraux de vanadium, entre autres, aux É.-U. (Colorado, Utah, Nouveau Mexique, Arizona), au Mexique, au Pérou, en Afrique, en Écosse, ainsi que dans les pays de l'ex-U.R.R.S.

Les oxydes des métaux du groupe V B prennent plusieurs formules moléculaires :  $\text{Me}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeO}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3$  et  $\text{Me}_2\text{O}_5$ . Conséquemment, la capacité de transfert d'oxygène théorique des oxydes de vanadium (à titre d'exemple) prend des valeurs situées entre 8.8 et 44.0%. Ainsi, certains minéraux à base de vanadium ont été soumis aux essais d'oxydoréduction (la vanadinite, malgré la présence de Cl et de Pb, nous a semblé susceptible d'être prétraitée en vue d'éliminer ces éléments problématiques). Malheureusement, il a été impossible de réaliser les calculs de minimisation de l'énergie libre du système formé par la vanadinite en raison de limitation des bases de données minéralogiques. Par contre, en choisissant un composé similaire (nommément  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_3$ ), les calculs d'équilibre ont pu être réalisés. Ceux-ci ont montré un certain potentiel d'oxydation du méthane :

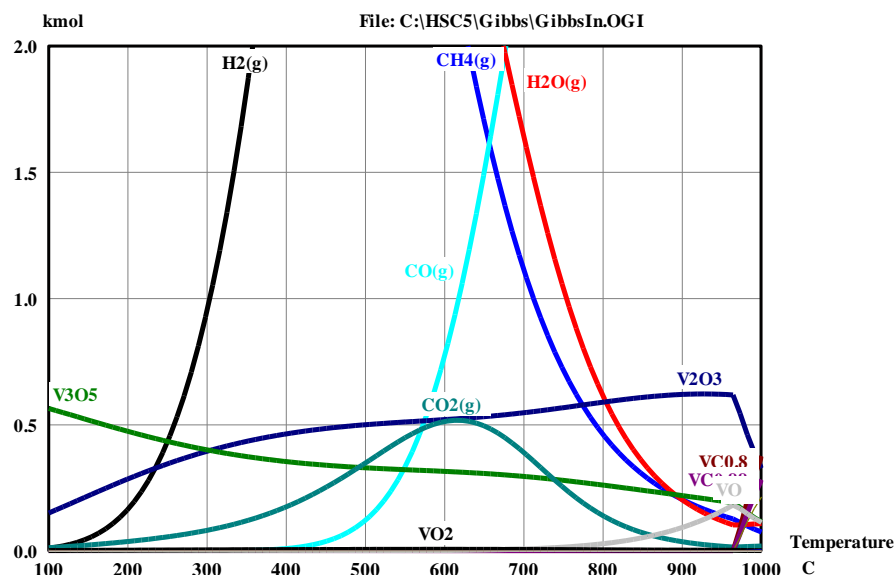


Figure 3.2 : Équilibre thermodynamique pour l'oxydation du méthane (10 kmol) par le  $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$  (1 kmol) sur la gamme de température de 25 à 1 000°C

### 3.1.3.4 Minéraux du groupe VI B (Cr, Mo, W)

Le chrome étant un carcinogène pour l'homme [81], on comprendra le peu d'intérêt pour des porteurs d'oxygène à base de chrome (du moins, dans l'optique du remplacement de porteurs à base de nickel). De même, les oxydes de chromes sont utilisés dans l'industrie des réfractaires dans le but d'ajouter de la résistance chimique aux matériaux utilisés [147], ces oxydes sont donc peu intéressants pour le procédé CLC.

En raison de leurs propriétés chimiques similaires, de leur rareté, et puisque les minéraux de ces éléments présentent des concentrations faibles [141], les minéraux de molybdène et le tungstène sont peu intéressants.

### 3.1.3.5 Minéraux du groupe VII B (Mn, Tc, Re)

Des minéraux du groupe VII B, seuls ceux du manganèse présentent un intérêt en tant que porteurs d'oxygène potentiel pour le procédé CLC. En effet, à l'exception des minéraux de manganèse, les composés des métaux du groupe VII B sont peu intéressants en raison de leur rareté. Pour illustrer ceci, nous rappelons que le technétium est un élément artificiel radioactif.

Les minéraux du manganèse les plus importants sont la pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ), la manganite ( $\text{MnO}(\text{OH})$ ), la psilomélane  $((\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10})$ , ainsi que le rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) [141]. On retrouve les minéraux de manganèse associés à ceux de fer, mais aussi dans les fonds marins (en particulier au sud d'Hawaii). La majorité des minéraux de manganèse se retrouve au Brésil, en Inde, en Afrique du Sud, au Gabon, au Ghana, au Zaïre, ainsi qu'au États-Unis (Montana). On retrouve aussi des minéraux de manganèse, mais de façon moins importante dans d'autres états américains (Virginie, Géorgie, Arkansas, région du Lac Supérieur, Massachusetts, Vermont, Nouveau Mexique), de même qu'en Allemagne, en Australie, et au Canada [81].

En s'attardant aux propriétés physiques de la pyrolusite, on remarque que celle-ci est décomposée en  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  à  $535^\circ\text{C}$  en émettant de l'oxygène. Ainsi, la capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite est située entre 3 et 10% en considérant les réactions de réduction des formes  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  et  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  vers les formes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MnO}$ , respectivement. À la lumière de ces capacités de transfert d'oxygène théorique, certains minéraux à base de manganèse (pyrolusite et psilomélane) ont été soumis aux essais d'oxydoréduction. Les calculs d'équilibre thermodynamique sont présentés dans la section 3.2.3.1.2.

### 3.1.3.6 Minéraux de groupe VIII B (Fe, Ru, Os)

L'abondance du fer dans la croûte terrestre en fait un porteur d'oxygène potentiel d'intérêt certain (il est considéré comme l'élément le plus abondant dans le noyau terrestre [141]). Au niveau de la croûte terrestre, le fer est considéré comme le 4<sup>e</sup> élément le plus abondant (après la silice, l'oxygène et l'aluminium [141]). Aussi, sachant que l'hémoglobine est responsable du transport de l'oxygène dans le corps humain (et que l'atome de fer de l'hémoglobine est l'élément impliqué dans ce mécanisme de transport [141]), le fer doit assurément être étudié en tant que porteur potentiel.

Les formes minérales ferrières les plus importantes sont l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la limonite ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) et la sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) [141, 148]. À titre moindre, on retrouve aussi la pyrite du fer ( $\text{FeS}_2$ ) et l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ). Ainsi, les composés du fer méritent que nous y portions attention en tant que porteur d'oxygène potentiel. En effet, les capacités de transfert d'oxygène théorique des composés du fer varient entre 10 et 30% dans le cas des oxydes purs. Ainsi, plusieurs minéraux de fer (ilménite, hématite, limonite) ont été soumis à des essais d'oxydoréduction. Le détail des calculs d'équilibre thermodynamique de réduction de ces

composés par le méthane sont présentés en annexe pour des fins de concision. On notera en résumé que dans le cas de l'ilménite pré-oxydé et vierge (respectivement  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{FeTiO}_3$ ), l'équilibre prédit diffère en ce qui concerne les produits de la réduction à  $800^\circ\text{C}$ , soit le fer métallique dans le cas de l'ilménite vierge (de même que dans le cas de la réduction de l'hématite et de la limonite, voir annexe 2), et un mélange d'ilménite et de rutil ( $\text{TiO}_2$ ) pour l'ilménite pré-oxydé en pseudobrookite ferrique.

Le point de fusion du fer étant de  $1535^\circ\text{C}$ , a priori, les risques d'agglomération ne semblent pas importants. L'expérience a par contre montré que ce phénomène est très présent dans le cas de certains composés du fer.

Le ruthénium et l'osmium, malgré des propriétés physicochimiques semblables au fer, sont des éléments rares. Ainsi, seuls les composés du fer dans le groupe VIII B peuvent être considérés comme porteurs potentiels.

### 3.1.3.7 Minéraux du groupe VIII B (Co, Rh, Ir)

Sachant que plusieurs articles sur l'utilisation de porteurs d'oxygène à base de cobalt ont été publiées [29, 30, 32, 149], les minéraux à base de cobalt nous sont apparus comme des porteurs potentiellement intéressants.

Les minéraux du cobalt sont principalement la smaltite ( $(\text{Co,Fe,Ni})\text{As}_2$ ), la cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ), la chloanthite et la linnaéite ( $\text{Co}^{(2+)}\text{Co}^{(3+)}_2\text{S}_4$ ). On retrouve ces minéraux principalement au Canada, ainsi qu'en Afrique (Zaïre, Zambie) [141]. Par contre, on note que le cobalt constitue un carcinogène et que les poudres de cobalt sont inflammables [146]. De même, les minéraux du cobalt sont associés à des composés problématiques (arsenic et soufre). Aussi, l'élimination de ces composés au cours de la pré-oxydation conduit à la formation de fumées hautement toxiques ( $\text{As}_4\text{O}_6$  et  $\text{SO}_2$ ). Ainsi, les minéraux du cobalt ne sauraient être utilisés dans le procédé CLC sans que ces composés aient été préalablement enlevés, possiblement, au cours d'une première oxydation. En raison de limitation au niveau des bases de données des logiciels de calculs d'équilibre, des hypothèses ont dues être posées afin de valider cet enlèvement des composés problématiques lors de la pré-oxydation. Ainsi, en posant que la cobaltite était constitué d'un mélange équimolaire de  $\text{CoS}$  et  $\text{CoAs}$ , l'hypothèse de l'enlèvement du soufre et de l'arsenic a pu être appuyée (voir annexe 2). Finalement, notons que les calculs d'équilibre de réduction du  $\text{CoO}$

ne nous auront en fait rien révélés, sinon la décomposition thermique du  $\text{CH}_4$  et la formation de dicobaltoctacarbonyle ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) (annexe 2). Ainsi, la cobaltite a été soumise à des essais d'oxydoréduction.

Le rhodium et l'iridium étant extrêmement rares (0.0001 et 0.001 ppm dans la croûte terrestre, respectivement), les minéraux de ces éléments sont peu intéressants [141].

### **3.1.3.8 Minéraux du groupe VIII B (Ni, Pd, Pt)**

Le nickel est le septième métal de transition le plus abondant, et 22<sup>e</sup> élément le plus abondant dans la croûte terrestre [141]. Les principaux minéraux du nickel sont divisés en deux groupes : les latérites et les sulfures. Les latérites sont des silicates (p. ex. garniérite  $((\text{Ni}, \text{Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$  et limonite nickélifères  $((\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O})$ ) alors que les sulfures comprennent les minéraux tels la pentlandite  $((\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8)$ . Ces formes sont également associées au cuivre, cobalt et métaux précieux. Ces minéraux contiennent typiquement 1,5% de nickel [141]. Les minéraux de nickel d'importance se retrouvent surtout au Canada (Sudbury, Ontario) et sont constitués de sulfures.

Les sulfures de nickel sont malheureusement associés au fer. Or, comme nous le verrons dans la section 3.2.10, des phénomènes importants d'agglomération sont associés au fer. Par contre, ces problèmes variant énormément selon l'état d'oxydation du fer, les minéraux de nickel sont apparus intéressants en tant que porteurs potentiels et nous avons choisi de soumettre des échantillons de minéraux de nickel à des essais d'oxydoréductions. En effet, en utilisant par exemple de la pentlandite, et en supposant que le soufre peut être éliminé lors de la première oxydation, la capacité de transfert d'oxygène théorique des oxydes de nickel ( $\text{NiO}$ ) est de 21%. De même, les points de fusion élevés du nickel et de son oxyde en font un matériau d'intérêt (1 453 et 2 000°C respectivement). Ainsi, un minerai du nickel (pentlandite/millérite) a été soumis à des essais d'oxydoréduction. Par contre, il n'a pas été possible d'étudier les équilibres thermodynamiques de l'oxydation du méthane par celui-ci en raison des limitations des bases de données minéralogiques.

Le palladium et le platine sont beaucoup plus rares que le nickel. Ainsi, les minéraux de ces éléments sont peu intéressants pour le procédé CLC.



### 3.1.3.9 Minéraux du groupe I B (Cu, Ag, Au)

Les porteurs d'oxygène à base de cuivre sont largement utilisés en tant que porteurs d'oxygène dans le procédé CLC [8, 9, 14, 15, 17, 18, 23, 24, 34, 41, 44, 63, 79, 150-157]. Les problèmes d'agglomération associés au cuivre sont connus [15, 24, 158], et le chargement maximal en cuivre sur les porteurs d'oxygène de synthèse a également été étudié [24]. Or, sachant que les minéraux présentent rarement des concentrations élevées en cuivre, l'utilisation de minéraux de cuivre en tant que porteur d'oxygène mérite qu'on s'y intéresse.

L'abondance des minéraux du groupe I B suit la même tendance que celle de la triade du nickel. Le cuivre est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 68 ppm, alors que l'argent et l'or sont beaucoup plus rares (en plus de leur évidente importance économique qui exclut ces composés d'une éventuelle utilisation dans le procédé CLC). Les gisements de cuivre les plus importants se retrouvent en Amérique du Sud et Amérique du Nord, de même qu'en Afrique et en Russie. Les gisements de cuivre de la région du Lac Supérieur (É.-U. et Canada) sont d'une grande pureté, alors que les autres gisements contiennent plutôt des concentrations de l'ordre de 1% [141].

Les minéraux de cuivre sont principalement constitués d'oxydes (cuprite :  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), de carbonates (malachite :  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) et de sulfures (chalcocite :  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Les sulfures, en particulier la pyrite du cuivre ( $\text{CuFeS}_2$ ), constituent 50% de tous les minéraux du cuivre. Par contre, l'association de ces minéraux avec le soufre (formation de  $\text{SO}_2$  lors de la pré-oxydation) et le fer (risques d'agglomération) rend l'utilisation de sulfures peu intéressants pour le procédé CLC. Le cas de la cuprite est beaucoup plus intéressant. En excluant pour le moment les risques d'agglomération (point de fusion de 1 085°C pour le  $\text{Cu}^0$  et 1 235°C pour le  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la cuprite présente une capacité de transfert d'oxygène théorique de 11%. Ainsi, la cuprite a été sélectionnée comme un porteur d'oxygène potentiel.

L'équilibre des réactions d'oxydation du méthane en présence de cuprite a été étudié. Les résultats sont présentés sur la Figure 3.3.

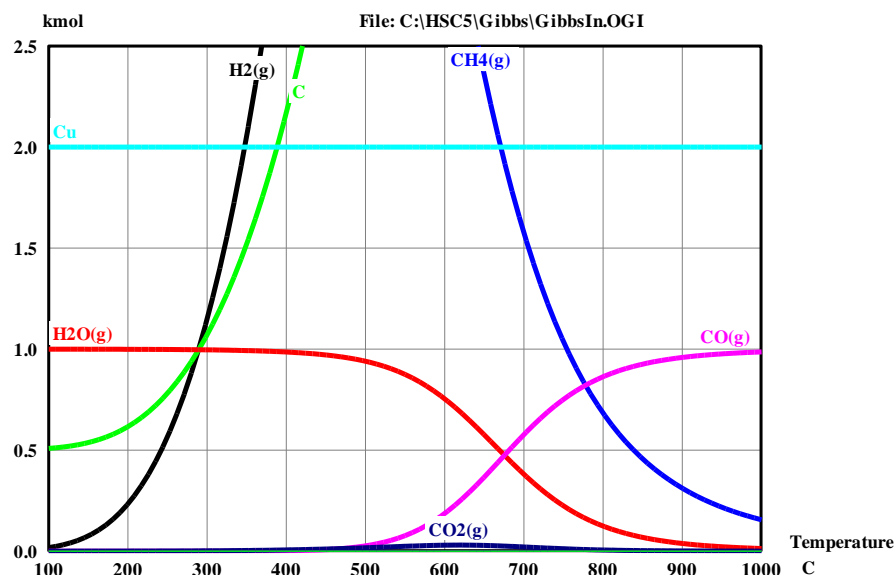


Figure 3.3 : Équilibre thermodynamique de l'oxydation du méthane (10 kmol) par la cuprite (1 kmol) de 25 à 1 000°C

Ainsi, pour un système cuprite/méthane avec excès de méthane, la distribution des gaz est principalement constituée d'eau et de monoxyde de carbone. Il est intéressant de constater que même en augmentant le ratio  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_4$ , la prépondérance du monoxyde de carbone sur le dioxyde de carbone demeure, malgré une faible conversion en  $\text{CO}_2$  (non présent pour un système  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CH}_4$  de 0.1 (mol.)). Les résultats de l'équilibre du mélange équimolaire  $\text{Cu}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$  sont présentés à l'annexe 2.

### 3.1.3.10 Minéraux du groupe II B (Zn, Cd, Hg)

L'abondance du zinc (68 ppm dans la croûte terrestre [141], c.-à-d. similaire au cuivre), de même que sa capacité de transfert d'oxygène théorique élevée (20% :  $\text{ZnO}$ ) en fait a priori un porteur d'oxygène intéressant. Par contre, le zinc, et plus particulièrement le cadmium et évidemment le mercure sont des métaux volatiles. Ainsi, les oxydes des éléments du groupe II B sont a priori peu intéressants pour le procédé CLC. Par contre, pour les mêmes raisons que dans le cas du magnésium, nous avons choisi de soumettre la zincite ( $\text{ZnO}$ ) aux essais d'oxydoréduction. Les calculs d'équilibre associés à la réduction de la zincite par le méthane ont en effet permis d'apprécier la capacité d'oxydation du méthane par la zincite :

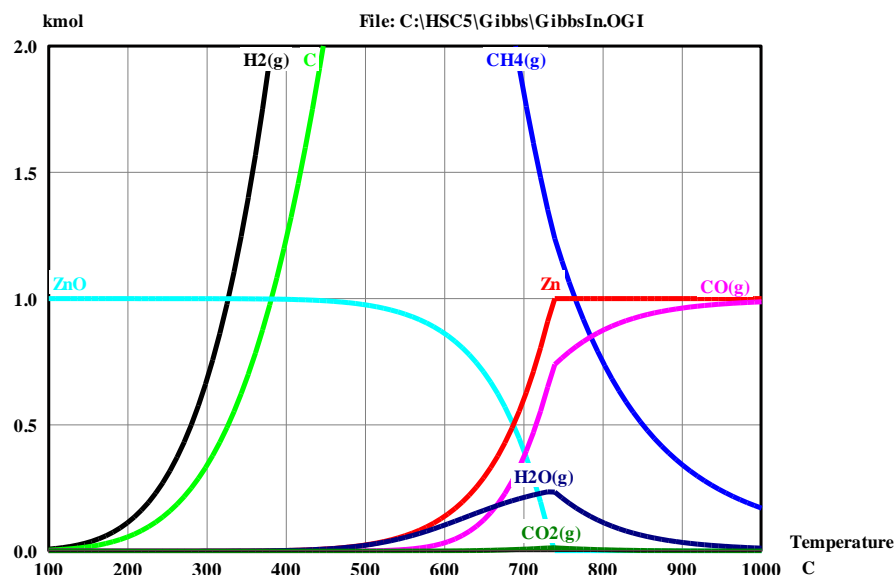


Figure 3.4 : Équilibre thermodynamique lors de la réduction de la zincite (1 kmol) par le méthane (10 kmol) sur la plage de température de 25 à 1 000°C

## 3.2 Résultats des essais d'oxydoréduction

Une fois les minéraux sélectionnés, ceux-ci ont été soumis à des essais d'oxydoréduction (10% CH<sub>4</sub> et 21% O<sub>2</sub> entrecoupé de purge inerte [N<sub>2</sub> ou Ar]) ont été réalisés sur thermobalance et microréacteur. Des essais de minimisation de l'agglomération de certains minéraux ont également été réalisés sur thermobalance et lit fixe. Les sous-sections qui suivent présentent les principaux résultats obtenus.

### 3.2.1 Pré-oxydation et agglomération de l'ilménite

Nous débutons par la présentation des résultats des travaux sur la minimisation de l'agglomération de l'ilménite lors de la pré-oxydation, pour ensuite caractériser sa capacité de transfert d'oxygène.

Les essais d'oxydoréduction de l'ilménite ont été réalisés avec trois types d'ilménite : ilménite primaire (Québec, Canada), ilménite secondaire (communément appelé RBM en raison de sa provenance et du fournisseur, *Richard Bay's Minerals*, Afrique du Sud), et ilménite altéré (Madagascar). Les compositions chimiques de ces échantillons, telles que fournies par Rio Tinto, sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.2 : Compositions chimiques des échantillons d'ilménite (% mass., base sèche)

Composé	Ilménite		
	Primaire	Secondaire	Altéré
TiO <sub>2</sub>	37.9%	49.3%	62.5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.6%	21.7%	26.4%
FeO	29.9%	25.0%	5.4%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8%	0.4%	0.5%
CaO	0.2%	0.1%	0.05%
MgO	2.7%	0.6%	0.7%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.01%	0.03%	0.08%
MnO	0.2%	1.3%	0.4%
SiO <sub>2</sub>	0.8%	0.6%	0.4%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1%	0.2%	0.05%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3%	0.3%	0.2%
K <sub>2</sub> O	<0.1%	< 0.1%	<0.1%
Na <sub>2</sub> O	0.1%	0.1%	<0.1%

### 3.2.1.1 Pré-oxydation de l'ilménite

Les résultats suivants résument l'ensemble des essais sur thermobalance effectué avec l'ilménite secondaire. Les premières expériences réalisées consistaient en une étude des effets du taux de chauffage, de la température de la phase isotherme, ainsi que de sa durée sur la variation de masse des échantillons d'ilménite secondaire lors de la pré-oxydation. Les résultats sont résumés sur la Figure 3.5 (les résultats bruts sont présentés à l'annexe 3). Notons que pour tous ces essais, les échantillons se sont révélés fortement agglomérés lors de leur retrait de la cellule de l'analyseur thermogravimétrique.

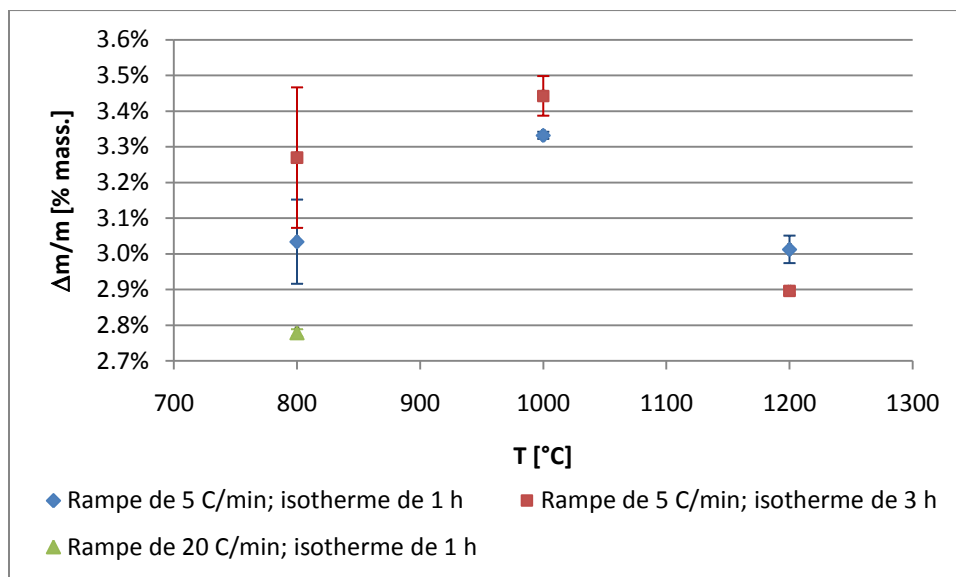


Figure 3.5 : Effets du taux de chauffage, de la température finale et de la durée de la phase isotherme finale sur la variation de masse de l'ilménite secondaire

La première remarque concerne l'importance des incertitudes associées aux essais de pré-oxydation à 800°C. Ces incertitudes reflètent simplement la dispersion des résultats obtenus pour des essais identiques, mais effectués avec des thermobalances distinctes.

En ce qui concerne les tendances générales de variations de masse lors de la pré-oxydation, en regardant la Figure 3.5, on remarque que les gains de masse passent par un maximum pour des températures de 1 000°C. Or, cette tendance est également observée dans le cadre des essais de pré-oxydation à 1 200°C, tel qu'illustré dans la Figure 3.6. On note en effet un passage par un maximum pour une température de 1 000°C (les températures correspondantes sont données sur la figure) :

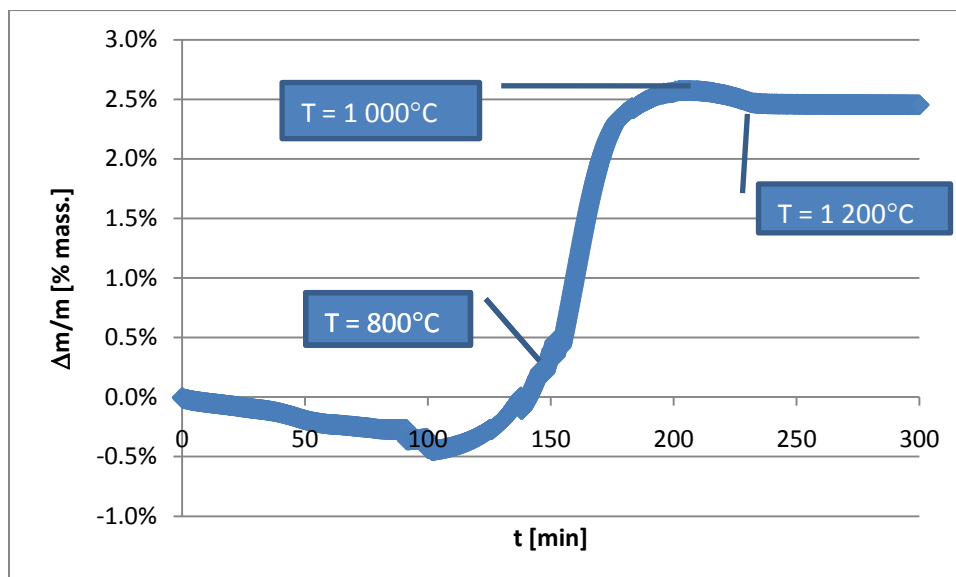


Figure 3.6 : Variation ponctuelle de masse d'un échantillon d'ilménite secondaire lors d'un essai de pré-oxydation à 1 200°C à un taux de chauffage de 5°C/min

On note ainsi que l'échantillon subit un gain de masse maximum pour une température de 1 000°C, pour ensuite diminuer légèrement. Ainsi, pour tenter de comprendre et d'expliquer ce passage par un maximum, il nous faut nous intéresser aux réactions potentielles d'oxydation de l'ilménite, tout en validant nos hypothèses avec les résultats de l'analyse de diffraction aux rayons X (DRX), de même par le biais des résultats des calculs d'équilibre thermodynamique.

Ainsi, la thermodynamique montre qu'un mélange d'ilménite et d'air en excès, lorsque chauffé à de hautes températures, tend vers la formation de pseudobrookite ferrique ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) et de wustite  $\text{FeO}_{1.5}$ , de même que d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'anatase ( $\text{TiO}_2$ ), tel qu'illustré dans la Figure 3.7.

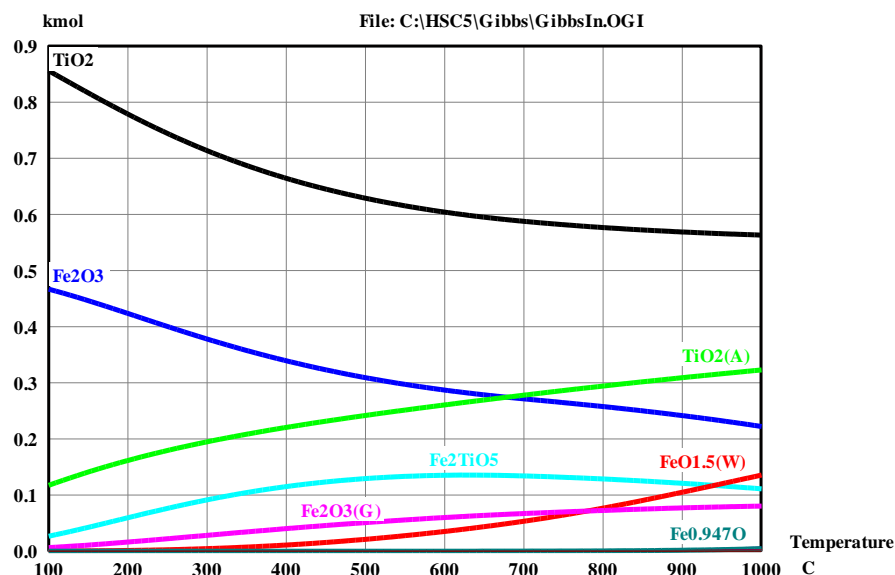


Figure 3.7 : Calculs d'équilibre thermodynamique pour un mélange d'ilménite et d'air (excès)

Les résultats de l'analyse de DRX (Figure 3.8) nous montrent plutôt que l'oxydation à 800°C pendant une heure d'ilménite secondaire – constitué principalement d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) et de pseudorutile ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ ), ainsi que dans une moindre mesure d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de rutilite ( $\text{TiO}_2$ ), de sesquioxyde de titane ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) et de traces de fer métallique (Fe) – conduit à la formation d'hématite et rutilite, de même qu'à davantage de pseudorutile, au détriment de la phase d'ilménite initialement présente, ainsi que de phases mineures d'oxyde de titane (TiO) et sesquioxyde de titane.

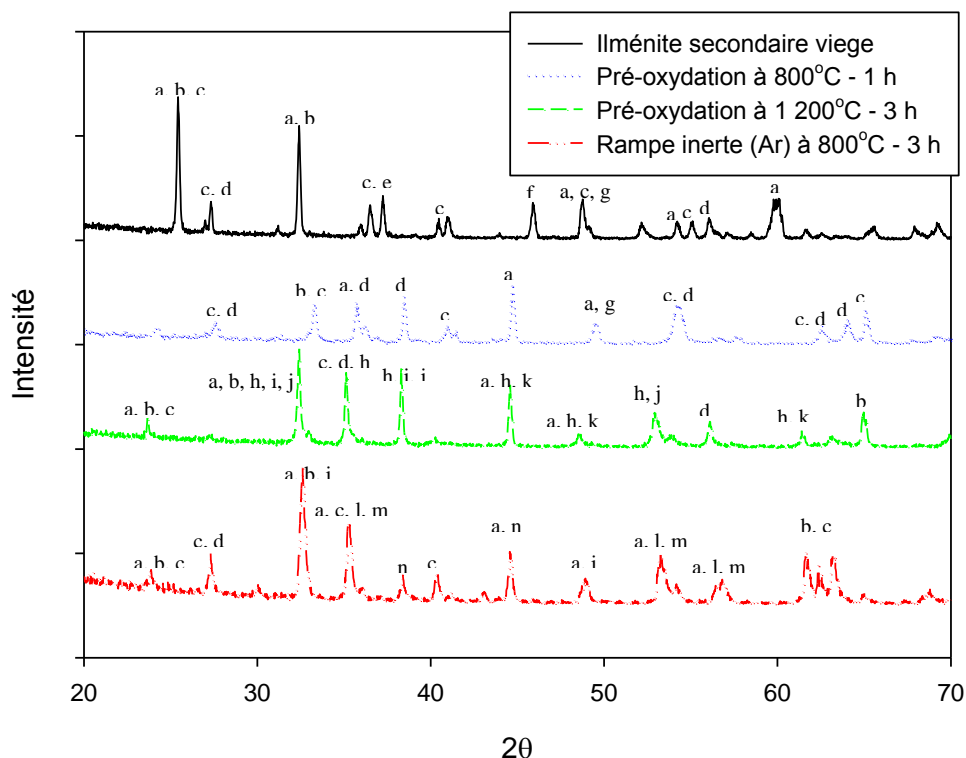


Figure 3.8 : Résultats de l'analyse de DRX pour l'agglomération lors de la pré-oxydation à 800 et 1 200°C, et sous atmosphère inerte

Légende :

a : Ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ )

b : Hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

c : Pseudorutile ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ )

d : Rutile ( $\text{TiO}_2$ )

e : Oxyde de titane ( $\text{TiO}$ )

f : Fer métallique ( $\text{Fe}$ )

g : Sesquioxyde de titane ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )

h : Pseudobrookite ferrique ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )

i : Oxyde de titane et de fer ( $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )

j : Oxyde de fer et titane ( $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$ )

k : Anosovite ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ )

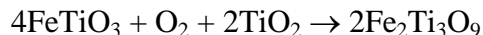
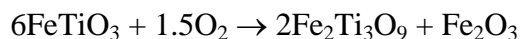
l : Ulvöspinelle ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ )

m : Ferri-ulvöspinelle ( $\text{Fe}_5\text{TiO}_8$ )

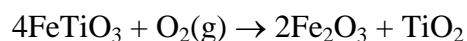
n : Oxyde de fer et titane ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ )

Il semble donc raisonnable de supposer que la formation de pseudorutile à partir d'ilménite procède par le biais des réactions suivantes :





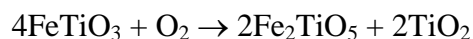
Notons que ces deux réactions sont peu probables selon la thermodynamique (variations d'énergie libre à 800°C de 7 259 et 7 421 kJ/mol respectivement) et sont fortement endothermiques (variations d'enthalpie de 6 766 et 6 875 kJ/mol). Ainsi, l'augmentation de la quantité de pseudorutile pourrait être seulement due à une diminution de quantité d'ilménite, c.-à-d. que cette prépondérance du pseudorutile ne serait en fait que relative, et non due à une transformation d'ilménite en pseudorutile. Notons que la formation de pseudorutile procède également par le biais de formation de wustite (FeO). Par contre, la présence de wustite n'a pas été montrée par les résultats de l'analyse de DRX, celle-ci par contre peut être oxydée en hématite, un résultat confirmé par la DRX. Nous observons aussi que la capacité de transfert d'oxygène pour les réactions de formation de pseudorutile est dans les deux cas de 5.3% (mass.). Notons que la deuxième réaction conduit à la consommation de rutile, alors que les résultats de la DRX tendent plutôt à montrer une formation de celle-ci. Or, la formation de rutile pourrait s'expliquer par la décomposition oxydative de l'ilménite, c.-à-d. par le biais de la réaction suivante :

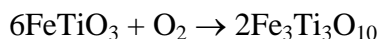


Cette réaction présente une variation d'énergie libre de -638 kJ/mol à 800°C, est légèrement exothermique (-3 kJ/mol) et est caractérisée par un transfert de masse de 5.3% (mass.).

En ce qui concerne la pré-oxydation à 1 200°C pendant 3 heures, il semblerait que cette fois les phases en présences se rapprochent de celles prédites par l'équilibre thermodynamique, ce qui illustre la lenteur des réactions en jeu. En effet, les résultats de l'analyse de DRX confirment la prépondérance de la phase de pseudobrookite ferrique ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ). Par contre, ces résultats montrent aussi la présence d'une phase importante de composition  $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{TiO}_2$ ) ainsi qu'une autre de composition  $\text{FeTi}_5\text{O}_{10}$  et d'anosovite ( $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ). La présence d'anosovite pourrait montrer une réactivité non-considérée du rutile.

La présence des phases majeures de pseudobrookite ferrique et de  $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  peuvent s'expliquer par les réactions suivantes :





Or, encore une fois, ces deux réactions sont peu probables du point de vue de la thermodynamique (variations d'énergie libre de 487 et 9 723 kJ/mol respectivement) et fortement endothermique (variations d'enthalpie de 1 411 et 8 725 kJ/mol). En termes de capacité de transfert d'oxygène, la première réaction conduit à une valeur de 5.3%, et la deuxième présente une valeur plus faible (3.5%), phénomène observé sur la thermobalance (diminution du gain de masse pour une température de 1 200°C).

L'agglomération des échantillons ayant été observée dans tous les essais sur thermobalance, des micrographies électroniques ont été réalisées afin de visualiser les mécanismes d'agglomération pour les échantillons traités à 1 200°C pendant 3 heures. Les images obtenues sont présentées aux Figure 3.9 et Figure 3.10.

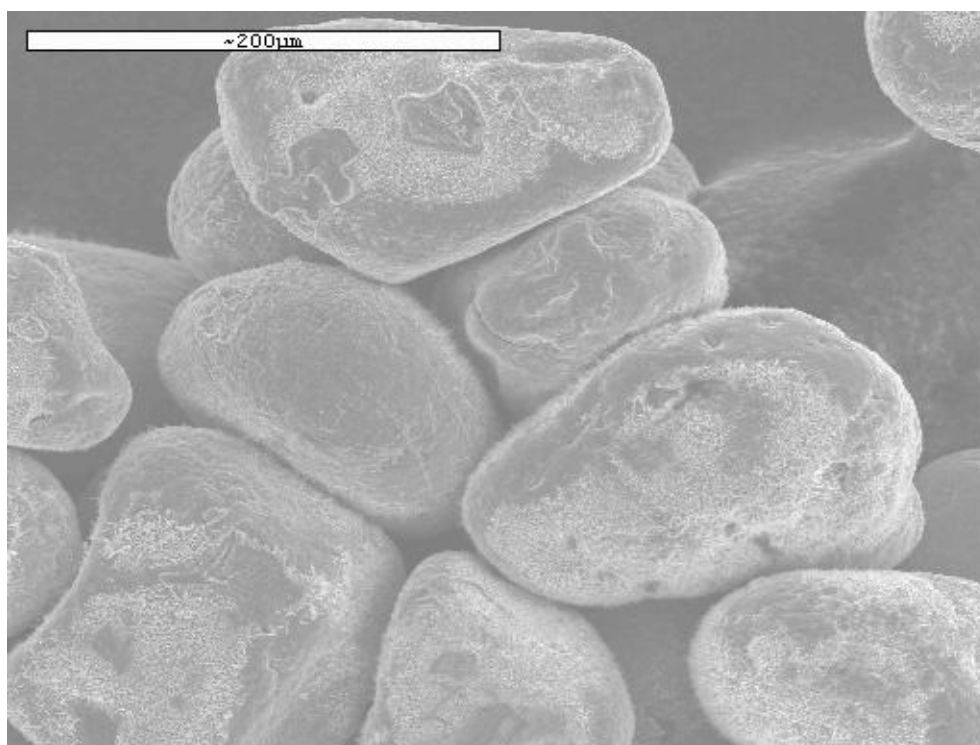


Figure 3.9 : Échantillon d'ilménite secondaire aggloméré après une rampe sous air de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 3 h

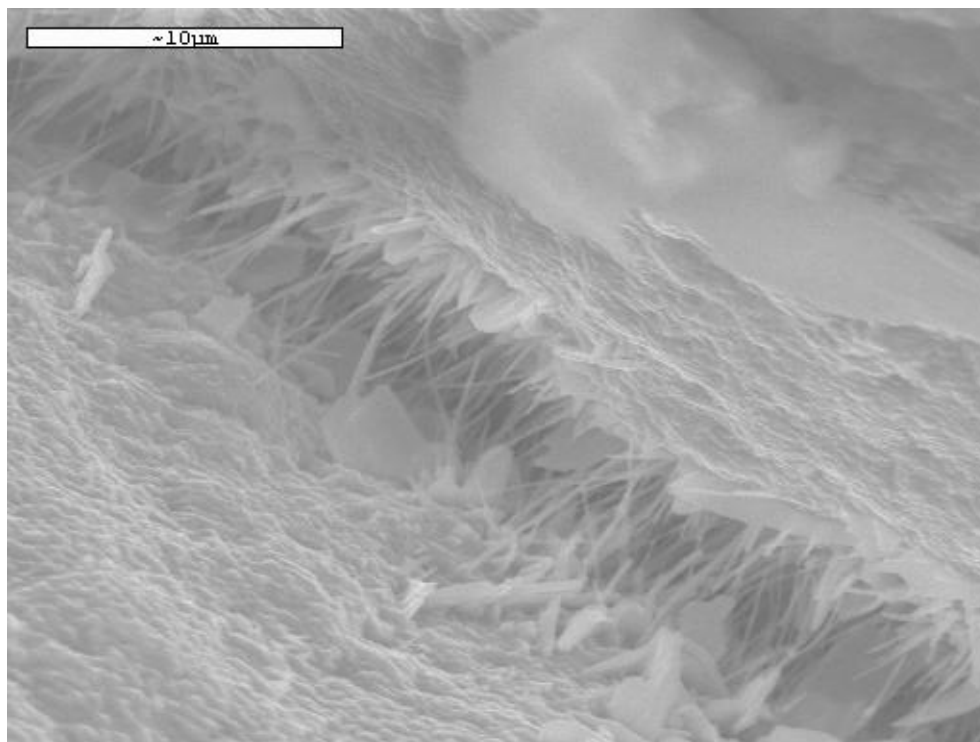


Figure 3.10 : Détail des ponts solides aux points de contacts de deux particules d'ilménite secondaire agglomérées

Ces résultats nous montrent des ponts métalliques de structure filamenteuse liant les particules d'ilménite. Malheureusement, la nature chimique de ces ponts n'a pu être caractérisée en raison d'une panne du dispositif de spectroscopie à diffraction d'électrons<sup>5</sup> lors de la prise de ces images.

La pré-oxydation d'ilménite secondaire sur microréacteur a également conduit à la formation d'agglomérats, malgré des conditions hydrodynamiques moins favorables que celles prévalant sur la thermobalance. En effet, alors que le gaz ne circule qu'en surface dans le cas de la thermobalance, celui-ci pénètre dans le lit de particules dans le cas du microréacteur. Le microréacteur utilisé disposant de contrôleurs de débits permettant d'atteindre des vitesses superficielles de gaz de 1.7 à 2.1 cm/s (50 ml/min (TPN)), nous avons pu opérer le microréacteur à des conditions légèrement supérieures à la vitesse minimale de fluidisation de l'ilménite.

---

<sup>5</sup> Des essais ultérieurs d'échantillons agglomérés sur microréacteur à lit fluidisé ont permis de caractériser les zones d'agglomérats comme étant riches en oxydes de fer, mais pauvres en titane.

En effet, en considérant les caractéristiques physiques des particules d'ilménite, et en faisant appel à la corrélation de Wen et Yu (1966) [159] pour la détermination de la vitesse minimale de fluidisation, on trouve une vitesse minimale de fluidisation (dans l'argon) de 5.5 cm/s (voir annexe 4 pour le détails des calculs). Or, alors qu'aux conditions ambiantes les contrôleurs de débit du microréacteur ne nous permettent que d'atteindre 40% de la vitesse minimale de fluidisation, la correction pour la température atteinte dans le microréacteur (800°C) nous permet d'opérer à 155% de cette vitesse minimale de fluidisation.

Ainsi, en procédant à la pré-oxydation de l'ilménite secondaire en mode fluidisé, l'agglomération des particules est tout de même survenue. Afin de s'assurer de bien comprendre l'étape au cours de laquelle cette agglomération survenait, une fois la rampe (20°C/min) et la phase isotherme (1 h) terminées, les tubes de quartz chauds contenant le minerais ont été enlevés puis refroidis de façon très rapide (5 min). De cette façon, il a été possible de s'assurer que les agglomérats formés étaient dus à la pré-oxydation, et non aux cycles d'oxydoréduction suivants. Les Figure 3.11 et Figure 3.12 montrent la morphologie des agglomérats obtenus à 800°C :

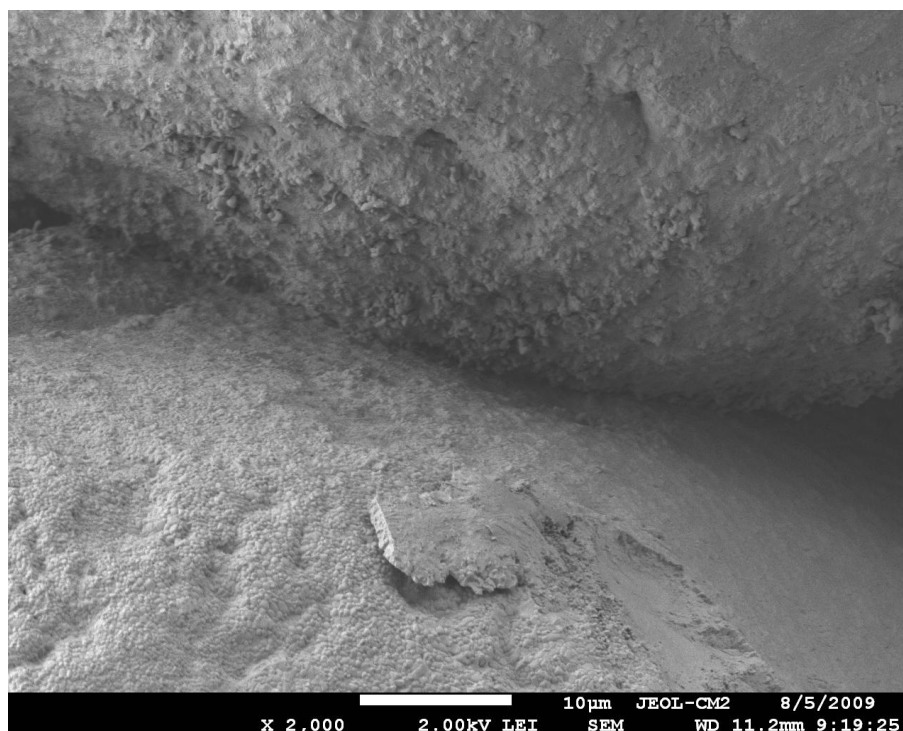


Figure 3.11 : Agrandissement de 2 000X d'un agglomérat d'ilménite secondaire obtenu à 800°C après une rampe à un taux de 20°C/min sous air en mode lit fluidisé

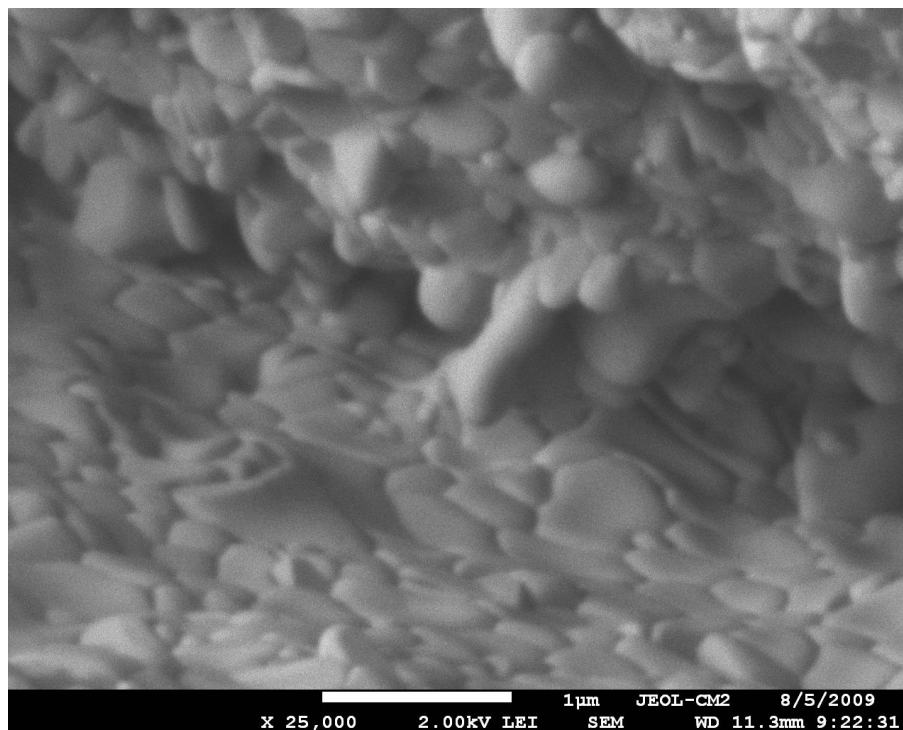


Figure 3.12 : Agrandissement de 25 000X d'un agglomérat d'ilménite secondaire obtenu à 800°C après une rampe à un taux de 20°C/min sous air en mode fluidisé

On note ainsi une structure d'agglomérats très différente de celle observée pour l'échantillon aggloméré à 1 200°C sur thermobalance (Figure 3.10). Par contre, il semble raisonnable de supposer que la Figure 3.12 nous montre une structure filamenteuse à l'état embryonnaire (voir migration des « cellules » dans la partie supérieure de la figure).

Afin de comparer la morphologie des agglomérats obtenus avec la thermobalance, un échantillon d'ilménite secondaire a été soumis aux mêmes conditions (1 200°C et isotherme d'une heure), sauf au niveau de la rampe (impossible à contrôler sur le lit fixe), mais sur le lit fixe horizontal. Or, malgré une vitesse superficielle des gaz faibles, les agglomérats se sont révélés très différents de la structure filamenteuse préalablement observée. Les micrographies obtenues sont présentées aux Figure 3.13 et Figure 3.14.

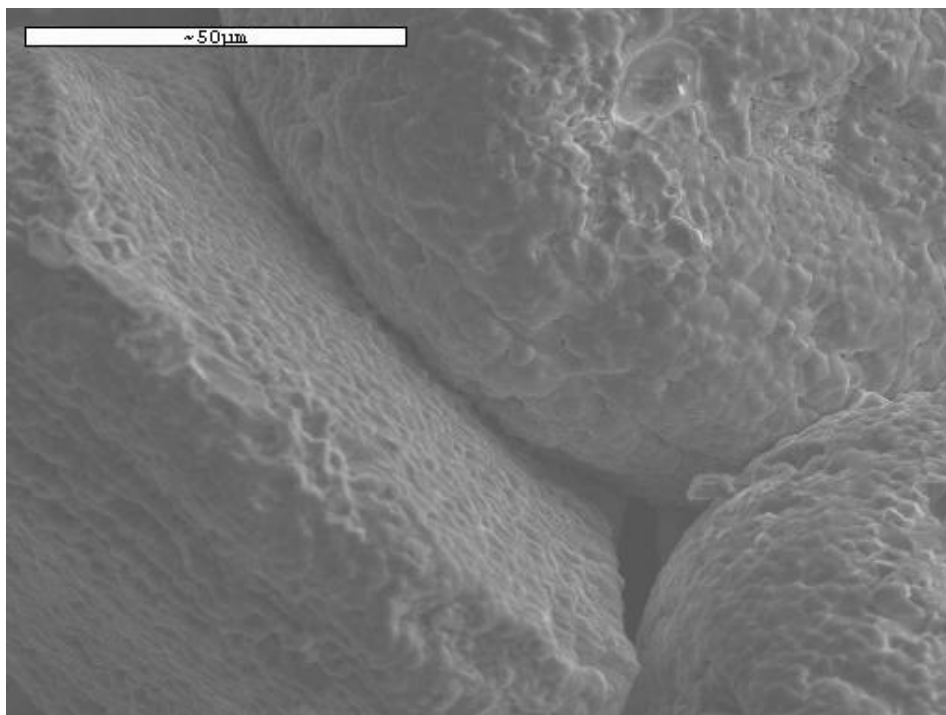


Figure 3.13 : Agglomérats d'ilménite secondaire obtenus sur lit fixe à 1 200°C avec isotherme de 1 h sous air

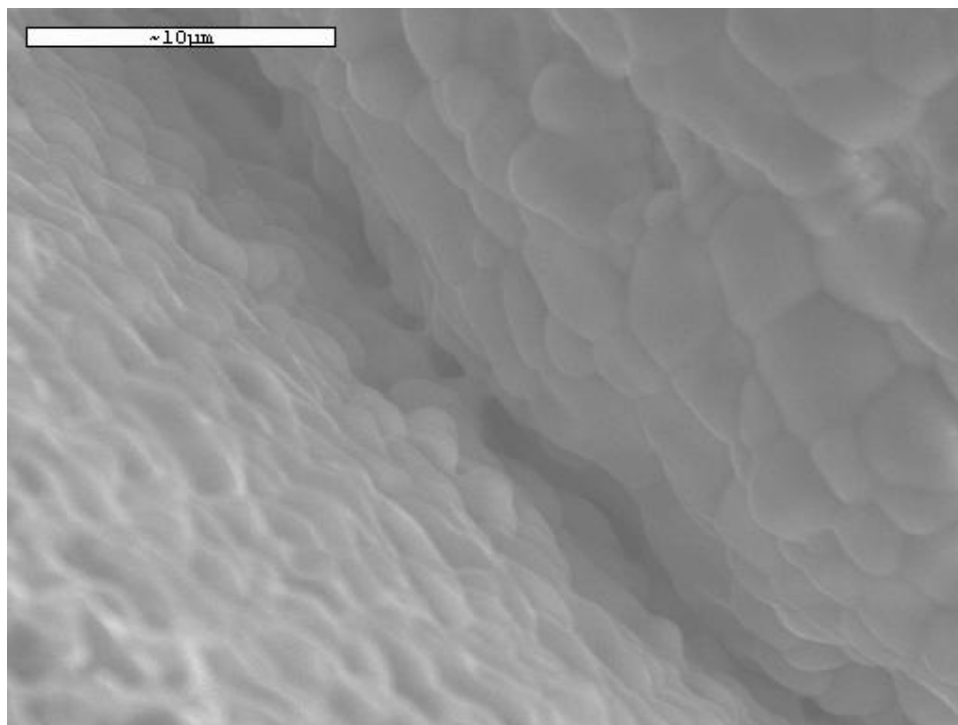


Figure 3.14 : Agrandissement des points de contacts entre particules agglomérés sur lit fixe à 1 200°C avec isotherme de 1 h sous air

À la lumière de ces quelques micrographies, il semble raisonnable de supposer que la structure des agglomérats formés soit plus sensible aux conditions hydrodynamiques (thermobalance avec faible pénétration des gaz, par opposition à la configuration lit fixe et lit fluidisé) qu'à la température (pour une température supérieure au point de ramollissement).

La composition chimique de la zone agglomérée après pré-oxydation à 1 200°C (lit fixe) a été analysée à l'aide de spectroscopie à diffraction d'électrons. Celle-ci s'est révélée comme une zone pauvre en titane, mais riche en oxydes de fer :

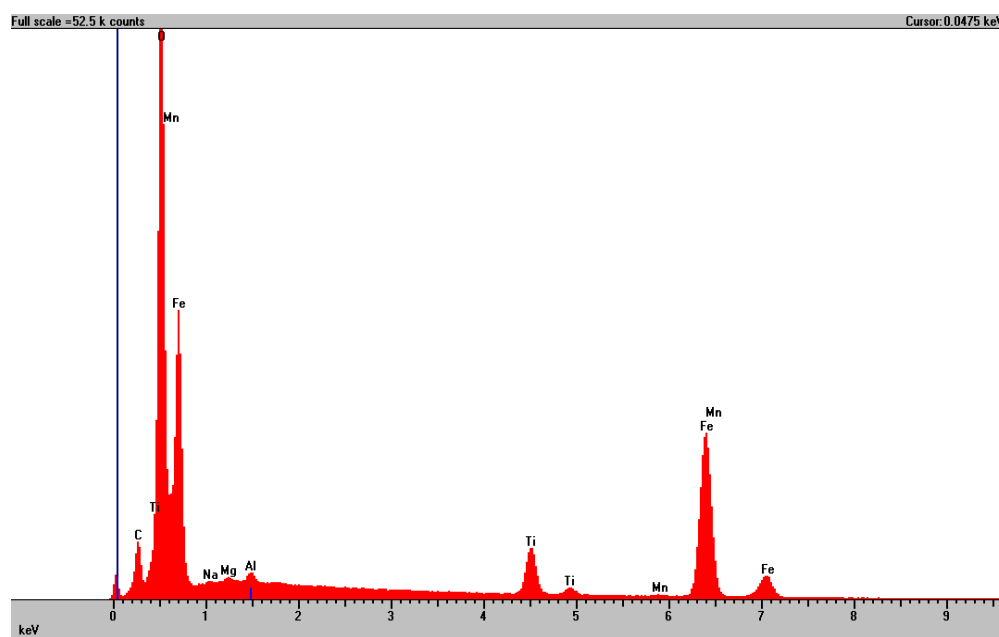


Figure 3.15 : Analyse élémentaire des points de contact entre particules d'ilménite secondaire agglomérées à 1 200°C sur lit fixe

### 3.2.1.1.1 Effet de l'humidité sur l'agglomération

L'effet de la concentration en vapeur d'eau ne pouvant être testé sur thermobalance en raison de contraintes associées à l'équipement, des échantillons d'ilménite secondaire avec divers niveaux d'eau (entre 1 et 50% en masse) ont été préparés et soumis à des essais de pré-oxydation sur thermobalance à 800°C (rampes de 5 et 20°C/min) suivi d'une isotherme de 1 heure. Les résultats ont été intéressants en termes d'évitement de l'agglomération, mais décevant en ce qui concerne le gain de masse. En effet, alors que la pâte d'ilménite à 50% d'eau n'a démontré aucune tendance à l'agglomération, le gain de masse a été de  $0,74 \pm 0,01\%$  et de  $0,26 \pm 0,01\%$  pour des rampes de 5 et 20°C/min respectivement. La pâte d'ilménite à 1% d'eau a fortement aggloméré

lors des essais et a démontré des gains de masse nettement plus bas que ceux de l'ilménite sec ( $1,40 \pm 0,01\%$  pour une rampe de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , soit une diminution de 50% du gain de masse par rapport à l'ilménite sec).

Afin de valider les conclusions de ces essais sur thermobalance, un court programme expérimental de pré-oxydation sous air saturé d'eau à différentes températures de bullage sur lit fixe horizontal a été entrepris. Il convient de préciser que seules les températures et durées de la phase isotherme, ainsi que la concentration en eau dans le gaz alimenté ont pu être modulées sur ce montage. En effet, aucun contrôle sur la rampe n'a été possible (autour de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dans sa partie linéaire). Seule la présence ou non d'agglomération a pu être testée en tant que variables de sorties : les multiples étapes conduisant au retrait de l'échantillon se sont avérées trop nombreuses et d'importantes pertes d'échantillon ont été expérimentées. Ainsi, nous n'avons pu mesurer le gain de masse lors des essais.

Neuf essais ont ainsi été réalisés, au cours desquels des niveaux d'eau de 0 à 20% dans le courant d'air alimenté ont été testés (en plus de l'effet de la température et de la durée de la phase isotherme finale). L'agglomération a été notée dans tous les essais réalisés avec l'ilménite secondaire, mais dans aucun des essais réalisés avec l'ilménite altéré. Ainsi, cette série d'essais a pu illustrer la difficulté de transposer les résultats obtenus avec la thermobalance (absence d'agglomération pour des pâtes) à d'autres systèmes. Le détail des résultats de ces essais sont présentés en annexe (Annexe 5).

#### 3.2.1.1.2 *Effet d'une dilution d'ilménite avec de la silice sur l'agglomération*

Des essais permettant de déterminer la dilution minimale en silice pour éviter l'agglomération de l'ilménite secondaire ont été entrepris, puis abandonnés suites aux discussions avec un des partenaires industriels concernant la faisabilité technico-économique d'une telle procédure sur la mise à l'échelle à un niveau industriel. En effet, il a rapidement été convenu qu'en raison du faible transfert d'oxygène de l'ilménite secondaire, il serait peu judicieux d'ajouter une masse thermique de silice sans augmenter considérablement les dimensions des équipements nécessaires à une mise à échelle industrielle.

Des essais de pré-oxydation à  $800^{\circ}\text{C}$  à un taux de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  avec isotherme de 1 h sur thermobalance et dilutions de 5 à 25% (mass.) de silice ont été réalisés. L'agglomération a été



notée pour tous ces essais. Les résultats relatifs au gain de masse lors de la pré-oxydation sont présentés dans la figure suivante (et les résultats bruts sont présentés à l'annexe 3) :

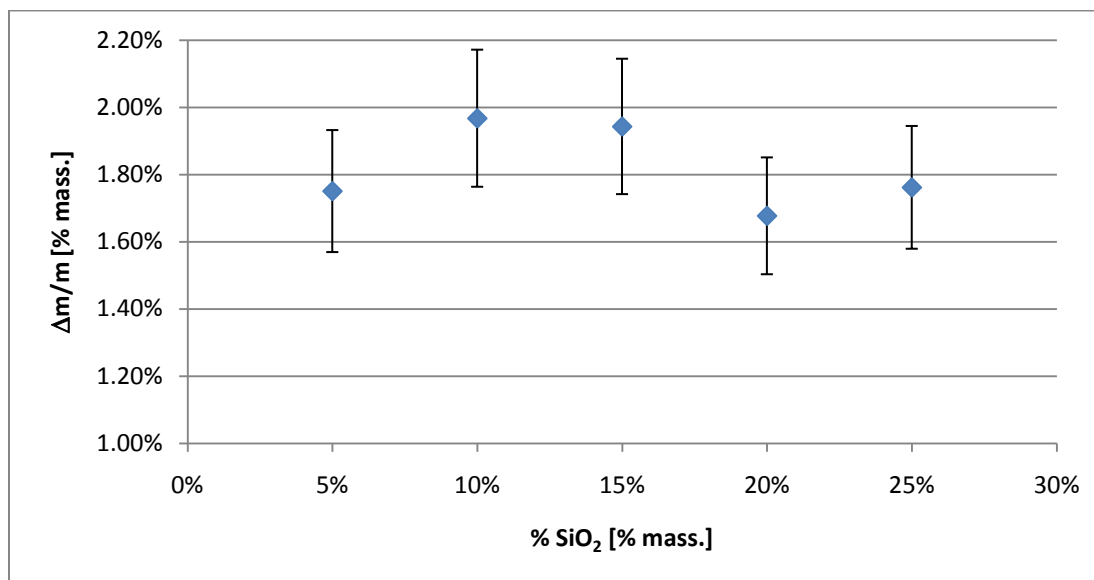


Figure 3.16 : Effet de la dilution en silice sur le gain de masse lors de la pré-oxydation d'ilménite secondaire à 800°C avec isotherme de 1 h

Ainsi, on observe qu'il est difficile de conclure à une quelconque tendance concernant l'effet de la dilution sur le gain de masse, en partie en raison de l'ordre de grandeur des incertitudes (10% en valeur relative). De fait, il convient de noter qu'en raison de la faible quantité de minerais utilisée dans les essais (60-70 mg), il était très difficile de s'assurer de prendre un échantillon représentatif de la dilution réelle.

### 3.2.1.1.3 Effet d'un gaz inerte (Ar)

Afin de discriminer entre les mécanismes d'agglomération dus précisément à l'oxydation de l'ilménite et ceux survenant sous atmosphère inerte, des échantillons agglomérés sous argon ont été préparés. Les résultats de l'analyse de DRX (Figure 3.8) ont montré que l'agglomération dans ce cas était principalement due à l'apparition de phases additionnelle d'ulvöspinelle ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ ) et de ferri-ulvöspinelle ( $\text{Fe}_5\text{TiO}_8$ ), de même qu'une phase mineure d'oxyde de titane et de fer de composition  $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ .

### **3.2.2 Oxydoréduction de l'ilménite**

Les sous-sections qui suivent présentent les résultats des essais d'oxydoréduction d'ilménite. La caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène et de l'agglomération est réalisée pour des échantillons d'ilménite vierge et pré-oxydé, et pour les trois types d'ilménite étudiés (primaire, secondaire et altéré). Dans le cas où la caractérisation porte sur les échantillons pré-oxydés, ceux-ci ont été préalablement broyés pour briser les agglomérats, et ensuite soumis aux essais d'oxydoréduction sur thermobalance et microréacteur.

#### **3.2.2.1 Caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène sur thermobalance**

La caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène sur le modèle de thermobalance MT TGA/SDTA 851e s'étant révélée impossible en raison des importantes variations de masses associées aux poussées hydrostatiques dues aux changements de gaz, nous avons été contraints de procéder à cette caractérisation à l'aide d'une thermobalance beaucoup plus précise (TA Q5000IR). Malheureusement, après seulement deux essais, les ampoules IR assurant le chauffage des échantillons ont brûlé au contact du méthane (10%, balance azote) alimenté à la cellule d'essai. Après discussion avec le fabricant, il a été convenu que cet appareil n'était pas adapté aux essais envisagés. Ainsi, il a été impossible d'aller plus en profondeur dans la caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite secondaire pré-oxydé sur thermobalance que les quelques résultats présentés dans cette section.

Un exemple de résultats d'essai d'oxydoréduction d'ilménite secondaire pré-oxydé jusqu'à 1 200°C suivi d'une isotherme d'une heure, de même qu'un échantillon pré-oxydé jusqu'à 800°C suivi d'une isotherme d'une heure, est présenté aux Figure 3.17 et Figure 3.18.

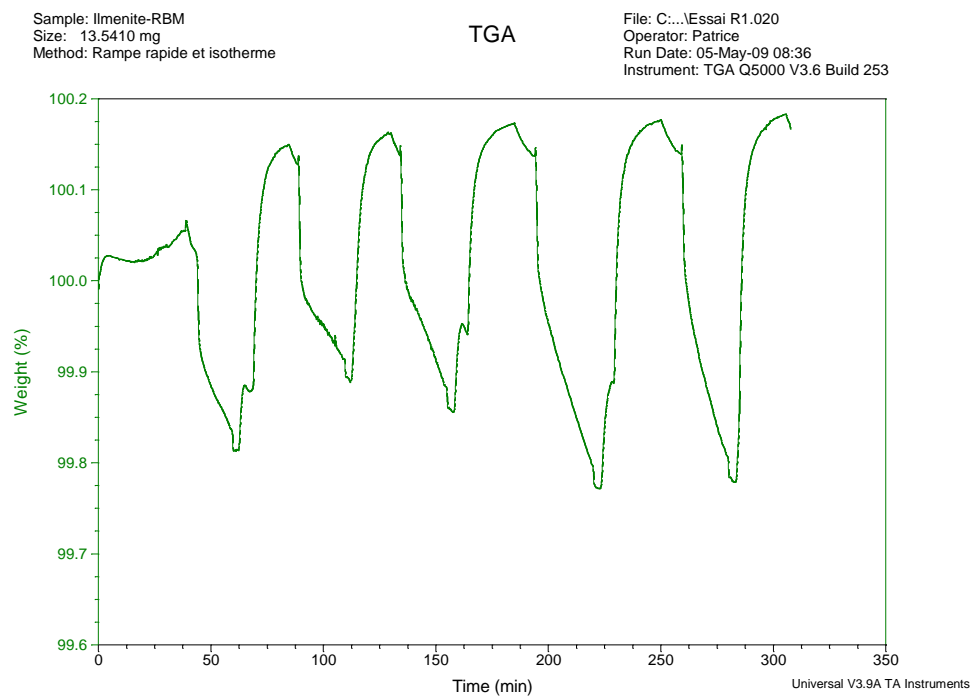


Figure 3.17 : Variations de masse lors de l'oxydoréduction de l'ilménite secondaire pré-oxydé à 1 200°C avec isotherme d'une heure

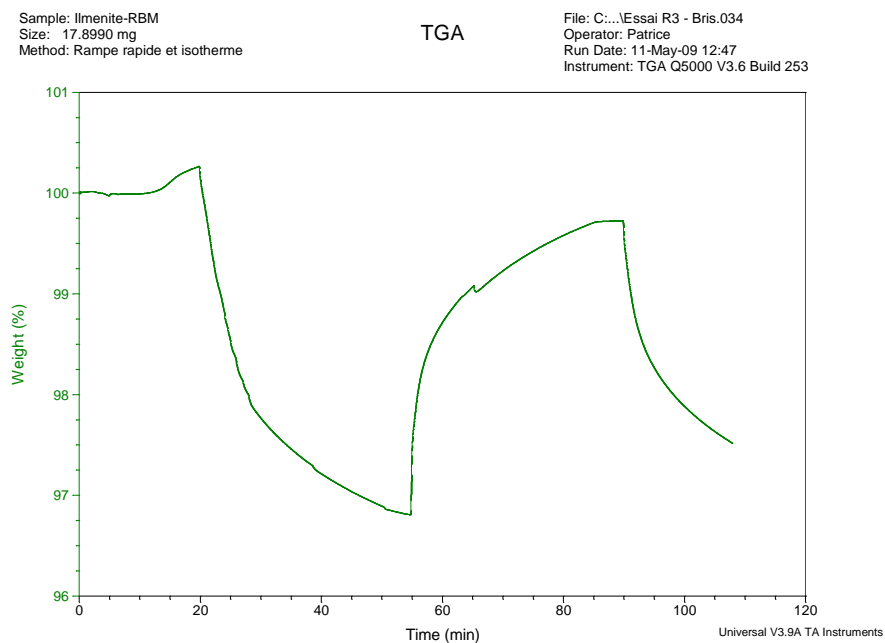


Figure 3.18 : Variations de masse lors de l'oxydoréduction de l'ilménite secondaire pré-oxydé à 800C avec isotherme d'une heure

Alors que la Figure 3.18 ne présente qu'un nombre restreint de cycles d'oxydoréduction (nommément un seul), l'intérêt de cette figure réside au niveau de la comparaison des valeurs de capacité de transfert. En effet, alors que pour l'échantillon pré-oxydé à 1 200°C, la capacité de transfert est de l'ordre de 0.3% pour des réductions sous méthane de 10 et 20 minutes (la durée des réductions n'ayant qu'un effet minime), elle est environ 10 fois plus élevée dans le cas des échantillons pré-oxydé à 800°C. On sera donc porté à conclure que la formation de pseudobrookite ferrique est peu avantageuse du point de vue du transfert d'oxygène.

Une conclusion importante concernant ces essais réside au niveau de l'évaluation des risques d'agglomération. En effet, alors que l'agglomération de l'ilménite a été observée dans tous les essais de pré-oxydation (sauf pour l'ilménite altéré), une fois les échantillons pré-oxydés broyés, aucune agglomération n'a été observée. Or, comme nous le verrons, ce résultat (comme beaucoup d'autres obtenus sur des essais sur thermobalance) n'a pu être transposé aux essais réalisés sur microréacteur.

### **3.2.2.2 Agglomération de l'ilménite secondaire lors de la réduction dans un microréacteur**

Bien que les agglomérats formés lors des réductions sous méthane soient beaucoup plus friables que ceux formés lors des pré-oxydations, l'agglomération a été observée lors des essais sur microréacteur. Or, pour s'assurer que celle-ci ne soit pas due à l'agglomération lors de la rampe chauffante, les tubes de quartz contenant des échantillons d'ilménite pré-oxydé et broyé, ou d'ilménite vierge, ont été insérés dans le four une fois celui-ci à sa température de consigne (800°C). Aussi, les tubes ont été enlevés du réacteur après seulement 1 ou 2 cycles d'oxydoréduction de 5 minutes. Ainsi, tout au plus, les échantillons sont demeurés dans le réacteur 30 minutes (5 minutes par phases de réduction, purge et oxydation). Les échantillons agglomérés ont par la suite été observés au microscope électronique à balayage, et analysés à l'aide de DRX. Les images obtenues sont présentées aux Figure 3.19 et Figure 3.20.

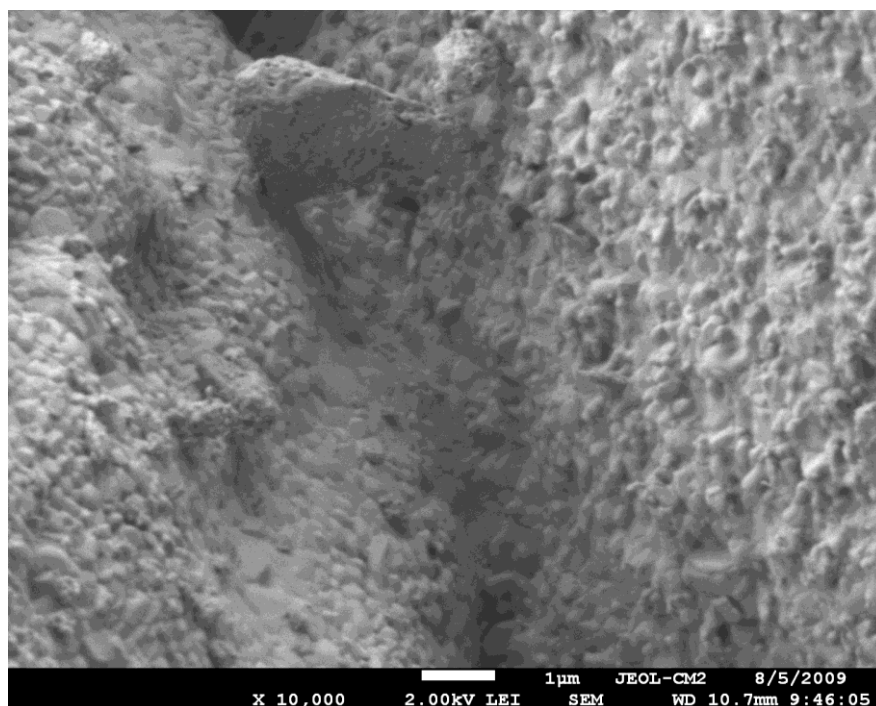


Figure 3.19 : Détail (agrandissement de 10 000X) du point de contact entre particules d'ilménite pré-oxydé agglomérées après une réduction de 5 min à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub>

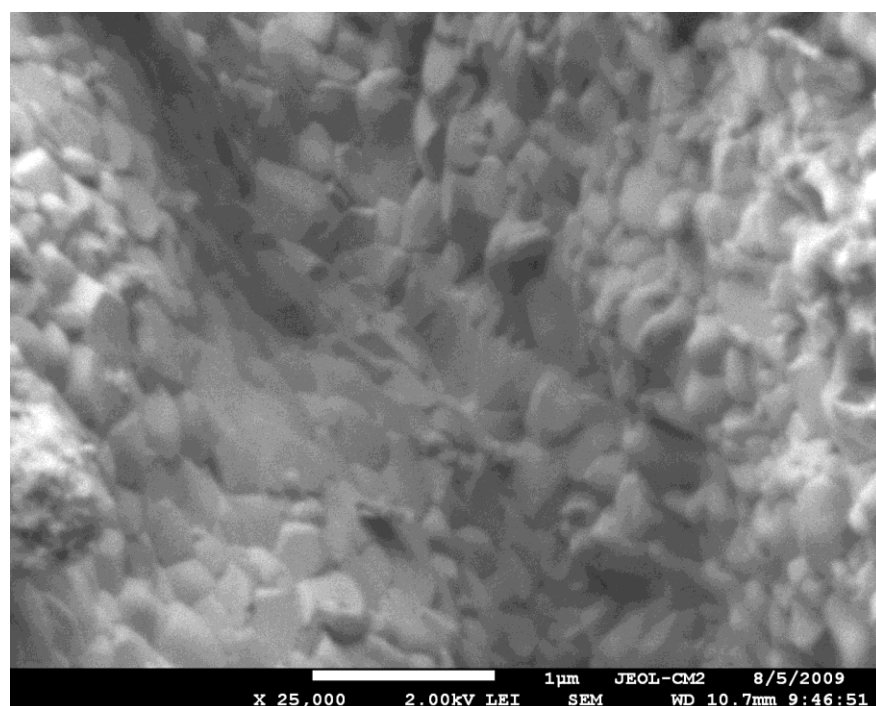


Figure 3.20 : Détail (agrandissement de 25 000X) du point de contact entre particules d'ilménite pré-oxydé agglomérées après une réduction de 5 min à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub>

Pour un cycle complet d'oxydoréduction, et une réduction supplémentaire de 5 minutes sous 10%  $\text{CH}_4$  à  $800^\circ\text{C}$ , les échantillons agglomérés ont également été observés au microscope électronique. Nous prenons soins de préciser que les structures cylindriques apparaissant sur certaines micrographies sont en fait des fragments de quartz détachés des tubes (bris dus au contact des connections métalliques assurant l'étanchéité du système).

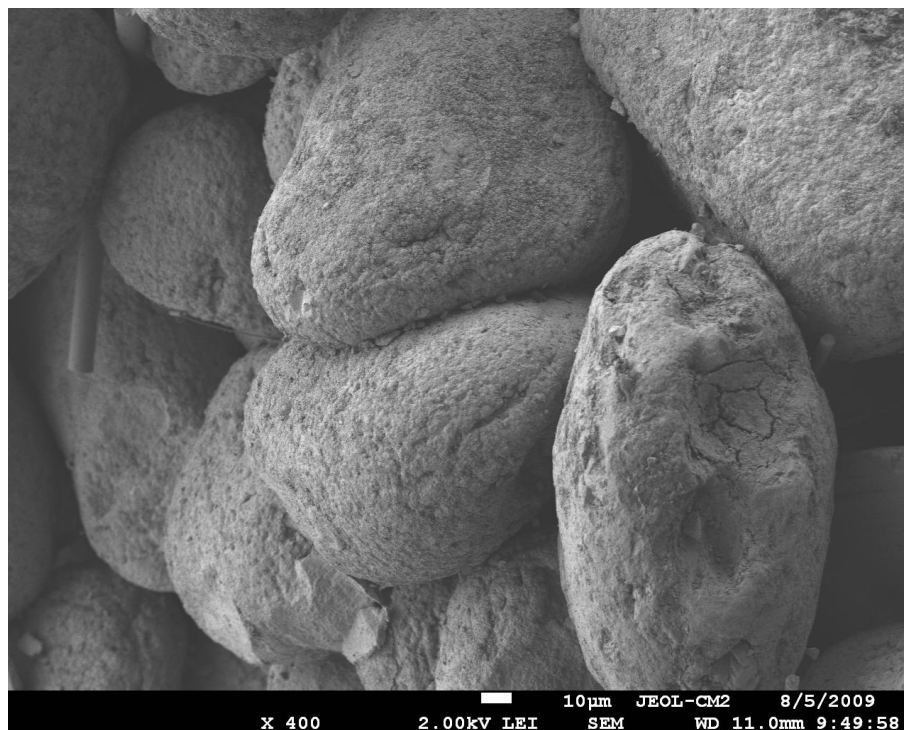


Figure 3.21 : Vue d'ensemble (agrandissement 400X) d'un agglomérat d'ilménite secondaire après 2 réductions de 5 min sous 10%  $\text{CH}_4$  à  $800^\circ\text{C}$

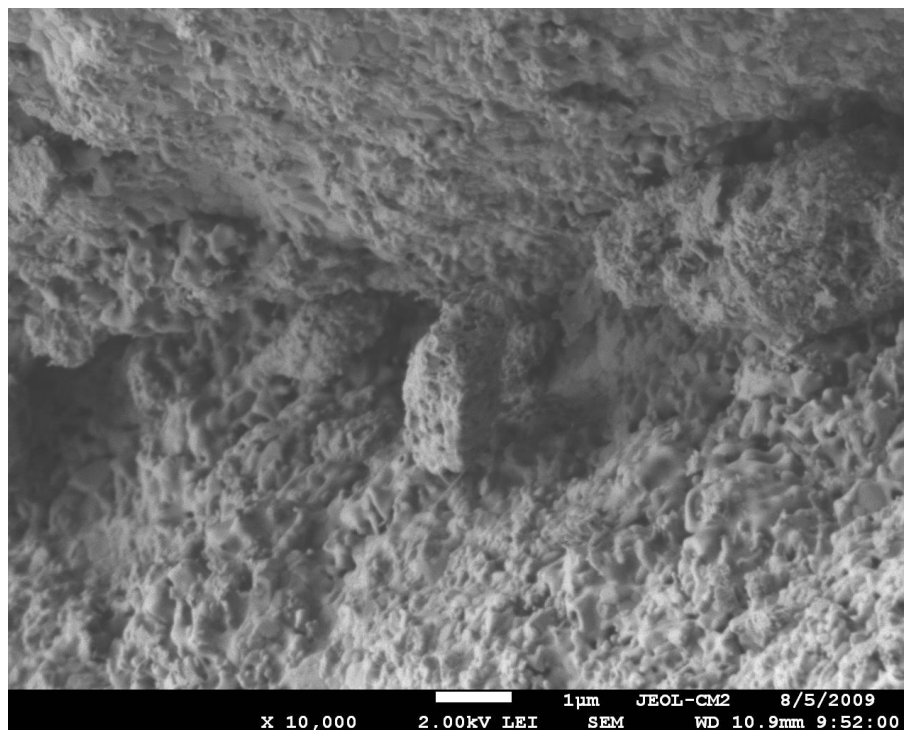


Figure 3.22 : Détail (agrandissement de 10 000X) du point de contact entre particules agglomérées après 2 réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

On observe sur ces figures que les points de contact des particules sont hautement fragmentés. De même, beaucoup de fragments libres ont été observés sur les micrographies prises après deux réductions (voir figures suivantes). Il semble donc raisonnable de supposer que les réactions topochimiques de réduction, en consommant l'oxygène disponible à la périphérie, laissent une coquille externe de particule hautement poreuse, donc aisément friable<sup>6</sup>. On observe ainsi que la porosité des particules semble plus grande<sup>7</sup> (voir Annexe 6 pour l'ensemble des micrographies d'agglomérats réduits) dans le cas des échantillons ayant subi deux réduction, une conclusion appuyant l'explication proposée pour expliquer la grande friabilité des particules et agglomérats de particules d'ilménite réduites. En préparant les échantillons pour la prise d'images au microscope électronique, les agglomérats doivent être brisés. Or, ce faisant, il semblerait donc

---

<sup>6</sup> Les agglomérats obtenus sous ces conditions ont été difficiles à conserver en vue de l'obtention de micrographies. Ceux-ci se sont avérés très fragiles.

<sup>7</sup> Il a été impossible de confirmer cette hypothèse en raison de l'indisponibilité du porosimètre à mercure

que ce soit au niveau de l'interface entre les parties externes plus poreuses et là où la particule est plus dense que celles-ci soient brisées.

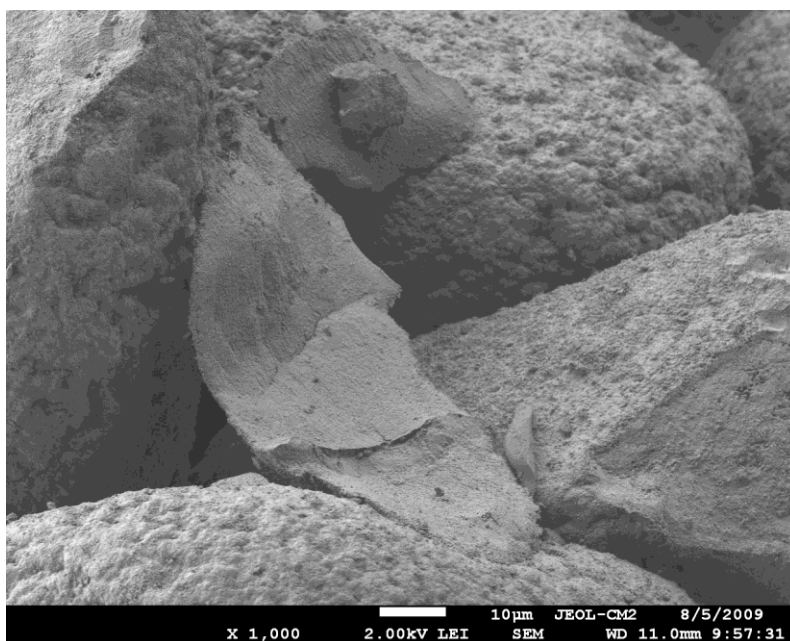


Figure 3.23 : Présence de fragments dans les échantillons d'ilménite secondaire ayant subis 2 réductions de 5 min sous 10%  $\text{CH}_4$  à 800°C

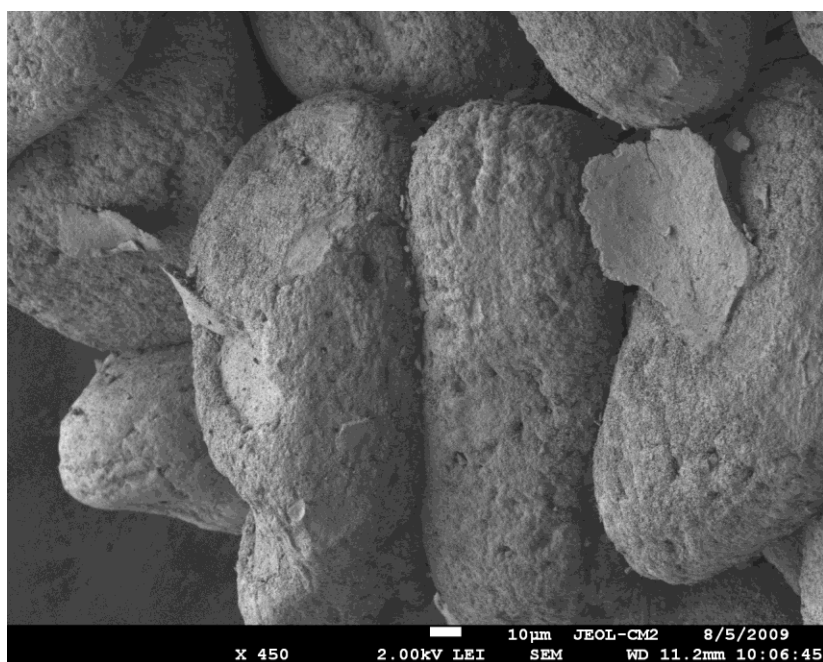


Figure 3.24 : Présence de fragments (agrandissement de 450X) dans les agglomérats d'ilménite secondaire ayant subis 2 réductions de 5 min sous 10%  $\text{CH}_4$  à 800°C



### 3.2.2.3 Caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène sur microréacteur

Ayant conclu à l'impossibilité de procéder à la pré-oxydation de l'ilménite secondaire sans conduire à l'agglomération des échantillons (et ayant observé l'agglomération de l'ilménite même pour les échantillons ayant subis de courtes et peu nombreuses réductions), il a été convenu de procéder à la caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène sur microréacteur pour l'ilménite altéré seulement.

#### 3.2.2.3.1 Effets de la durée de réduction et de la pré-oxydation sur la capacité de transfert d'oxygène

Il a d'abord été question de procéder à la caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altéré en déterminant la valeur maximale atteignable, tout en s'attardant à l'effet de la pré-oxydation sur celle-ci. Ainsi, des échantillons d'ilménite altéré vierge et pré-oxydé jusqu'à 800°C suivi d'une isotherme d'une heure ont été soumis à une première réduction sous 10% de méthane pendant des durées variées. Les résultats de ces essais sont présentés à la figure suivante :

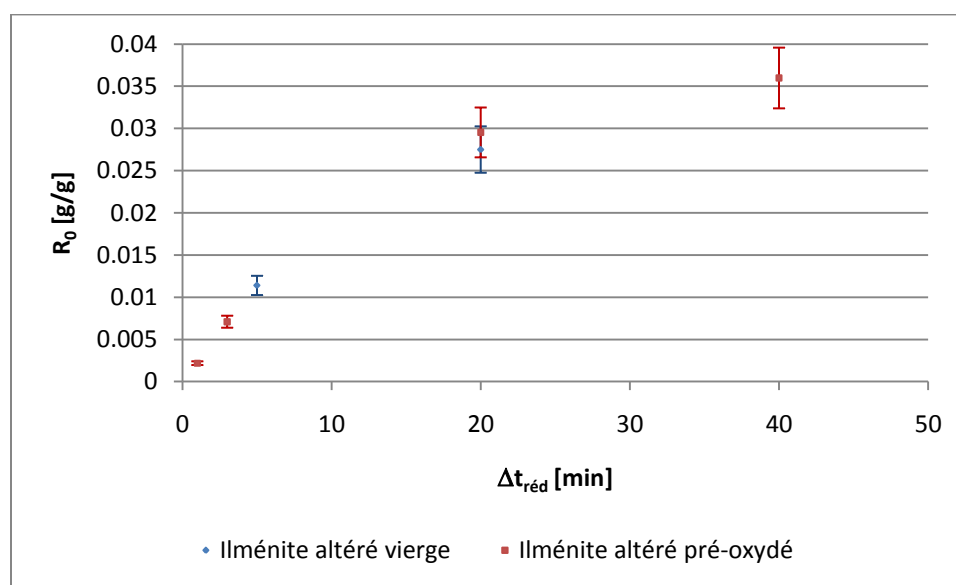


Figure 3.25 : Capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altérée en fonction de la durée de la première réduction pour des échantillons vierges et pré-oxydés à 800°C pendant 1 h

On remarque que la capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altérée semble tendre vers une valeur asymptotique correspondant à approximativement 4%. Or, il convient de noter que cette

valeur ne tient que pour une première réduction, et que lors de cycles d'oxydoréduction répétés, la valeur de capacité de transfert d'oxygène diminue tout au long des premiers cycles pour atteindre une valeur stable après plus de 20 cycles. Typiquement, les valeurs stables représentent autour de 40% (voir Figure 3.27, section 3.2.2.3.2) de la valeur de la première réduction. Ainsi, l'ilménite altéré aurait une valeur asymptotique de capacité de transfert d'oxygène autour de 1.6% (mass.). On conviendra qu'une telle valeur est en fait très faible, et que la quantité de solides d'un procédé CLC à échelle industrielle utilisant l'ilménite altéré serait considérable. Il faudrait également s'assurer de permettre aux solides d'atteindre un temps de résidence très longs (approximativement 40 min) dans le réacteur à combustible. En ce qui concerne l'effet de la pré-oxydation, on remarque qu'elle est peu importante, et qu'il est difficile de conclure quoi que ce soit à son sujet étant donnée les incertitudes sur les mesures.

#### 3.2.2.3.2 *Effet de l'agent réducteur sur la capacité de transfert d'oxygène*

Afin de déterminer l'effet du gaz réducteur sur la capacité de transfert d'oxygène, des essais d'oxydoréductions avec du monoxyde de carbone (5% CO, balance argon) ont été effectués et sont comparés ici avec ceux réalisés en présence de 10% de méthane. Il s'agit de cycles d'oxydoréduction de 5 minutes (5 minutes pour chacune des phases de réductions, de purges inertes ainsi que de ré-oxydation sous 21% O<sub>2</sub> (balance argon<sup>8</sup>)) sur des échantillons d'ilménite altéré pré-oxydé. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 3.26.

---

<sup>8</sup> L'air (21% O<sub>2</sub>, 79%N<sub>2</sub>) étant inutilisable pour l'analyse des gaz en raison de la confusion du CO et du N<sub>2</sub> au spectromètre de masse (ratio masse molaire/charge identique)

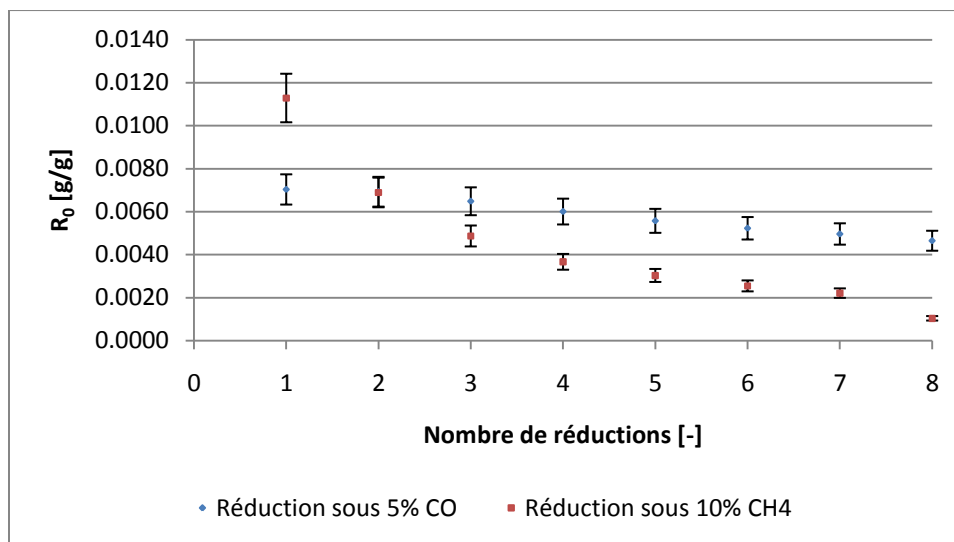


Figure 3.26 : Capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altéré pré-oxydé soumis à des essais d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> et 5% CO à 800°C

On note que l'ilménite altéré présente une capacité de transfert d'oxygène pour les réductions sous monoxyde de carbone de 1,2 à 3,8 fois supérieure à celle pour les réductions sous méthane. Ainsi, l'utilisation de l'ilménite pourrait être justifiée dans le cas de combustion de syngaz. Par contre, malgré une tendance moindre à la désactivation de l'ilménite lors de la réduction sous CO, celle-ci est bien présente et la capacité de transfert d'oxygène tend vers une valeur asymptotique équivalent à approximativement 40% de celle de la première réduction, tel qu'illustré sur la Figure 3.27.

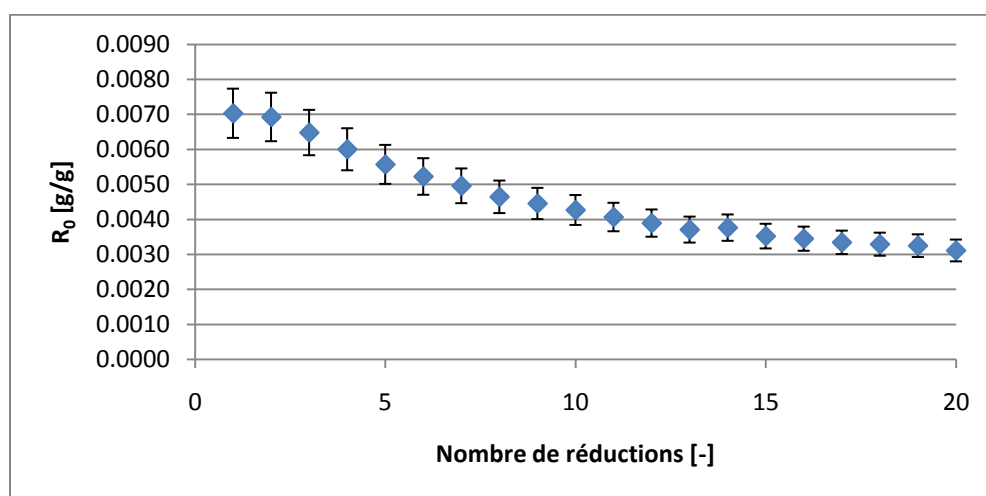


Figure 3.27 : Capacité de transfert d'oxygène de l'ilménite altéré pré-oxydé sous 5% CO pour des réductions de 5 min à 800°C

### 3.2.3 Capacité de transfert d'oxygène des minéraux sélectionnés

Dans les sous-sections, qui suivent, les principaux résultats expérimentaux relatifs aux minéraux sélectionnés (capacité de transfert d'oxygène, agglomération, etc.) sont présentés. L'ordre de présentation des résultats suit les performances potentielles des minéraux, et ainsi l'importance à leur accorder en tant que porteurs d'oxygène potentiels pour le procédé CLC. Mentionnons que seule l'analyse des minéraux intéressants est approfondie.

#### 3.2.3.1 Pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ )

Des échantillons de pyrolusite en provenance de la Californie (É.-U.), du Nouveau-Mexique (É.-U.), ainsi que du Gabon ont été testés à la fois sur thermobalance (échantillon de la Californie seulement), et sur microréacteur. Alors que les échantillons en provenance de la Californie ont été broyés par le département de Génie des Mines de l'École Polytechnique de Montréal (fines de 10 microns), ceux du Nouveau-Mexique ont été broyés manuellement. Les échantillons en provenance du Gabon ont été broyés à l'aide de broyeurs à couteaux. Pour ces deux derniers échantillons, les particules ont été tamisées manuellement, et les particules de tailles 106-212 microns ont été conservées.

##### 3.2.3.1.1 *Essais sur thermobalance*

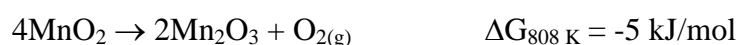
Les essais de réduction à 800°C sous 10%  $\text{CH}_4$  sur thermobalance ont permis de caractériser les capacités de transfert d'oxygène de la première réduction de la pyrolusite pour des réductions de 40 min. Des valeurs de  $2.7 \pm 0.3\%$  ont été obtenues<sup>9</sup> (voir Annexe 7), ce qui a mené à la réalisation d'essais de réduction sur microréacteurs. Mentionnons également qu'aucun phénomène d'agglomération des poudres de pyrolusite n'a été observé lors des essais sur thermobalance.

---

<sup>9</sup> En anticipant sur les résultats des essais sur microréacteur, il est possible de conclure que les capacités de transfert d'oxygène sont supérieures aux valeurs présentées ici en raison du phénomène de dépôt de carbone, observé pour les échantillons en provenance du sud des É.-U.

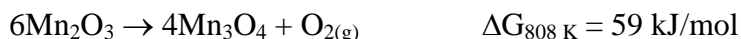
### 3.2.3.1.2 *Équilibres thermodynamiques*

Les résultats prometteurs obtenus sur thermobalance nous ont amenés à nous intéresser aux réactions d'oxydoréduction de ce minerai. Ainsi, une première remarque concerne le changement minéralogique survenant lors de la montée en température (en fait, il s'agit de la décomposition de la pyrolusite, survenant à une température de 535°C), menant à l'émission d'oxygène moléculaire. Afin de déterminer les espèces résultant de ce changement minéralogique, des calculs d'équilibre thermodynamique ont été entrepris. Ceux-ci ont permis de conclure que les réactions suivantes surviennent lors de la rampe :



Notons que ces trois réactions sont endothermiques (variations d'enthalpies de 163, 169 et 266 kJ/mol à la température de décomposition, respectivement). À la lumière des valeurs d'énergie libre de ces réactions, leur importance relative est identique à leur ordre de présentation.

À ces trois réactions, il pourrait être nécessaire d'ajouter une éventuelle transformation du  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  en  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , nommément :



Cette réaction est également endothermique et présente une variation d'enthalpie de 186 kJ/mol à la température de décomposition de la pyrolusite.

Ces quelques remarques sur les réactions survenant lors de la montée en température nous indiquent d'abord que l'étude des réactions d'oxydoréduction de la pyrolusite doit donc être effectuée en fonction des espèces  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MnO}$ , par opposition à l'espèce  $\text{MnO}_2$ . Aussi, cette étude nous permet de constater qu'il pourrait être intéressant de tirer avantage de ces transformations minéralogiques dans le cadre d'application de combustion de solides dans le procédé CLC (réactions entre les solides et l'oxygène moléculaire). Finalement, nous verrons plus loin qu'il est aussi possible de procéder à la combustion du méthane à une température plus basse que celle habituellement utilisé dans le procédé CLC.

En anticipant encore sur les résultats de la détermination expérimentale de la capacité de transfert d'oxygène, nous verrons que celle-ci varie en fonction de la nature du gaz utilisé pour effectuer la montée en température. Or, les calculs de minimisation de l'énergie libre du système  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnO}$  ainsi que des espèces gazeuses  $\text{O}_2$  et d'un inerte ont permis de constater que la prépondérance de l'espèce minéralogique dépendait de la nature du gaz utilisé pour cette montée (atmosphère oxydante par opposition à inerte). Pour illustrer ce fait, nous présentons les résultats des calculs de minimisation de l'énergie libre du système<sup>10</sup> pour différentes atmosphères lors de la montée en température :

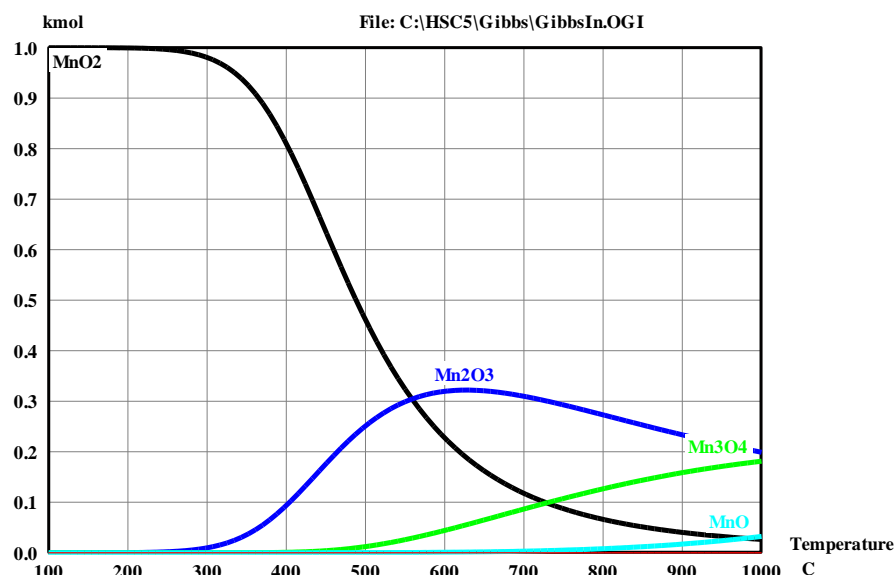


Figure 3.28 : Équilibre thermodynamique lors de la décomposition du  $\text{MnO}_2$  en présence d'air (en excès)

<sup>10</sup> Effectués avec le logiciel HSC 5.0®

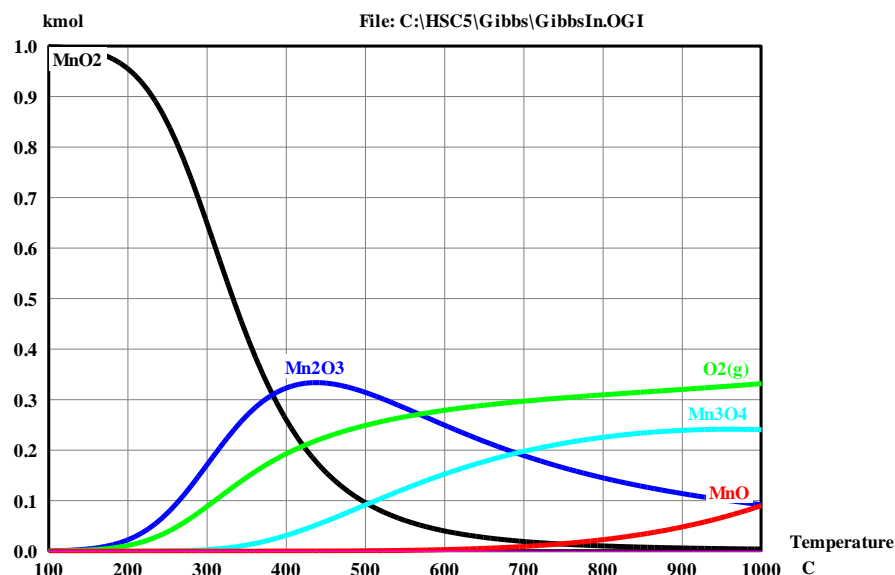


Figure 3.29 : Équilibre thermodynamique lors de la décomposition du  $\text{MnO}_2$  en présence d'un gaz inerte (en excès)

Ainsi, pour une rampe sous air, on note un déplacement de l'équilibre vers l'espèce  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  au détriment des espèces  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MnO}$ . Or, en s'attardant sur les capacités de transfert de ces différentes espèces (voir tableau suivant, où seules les réactions d'oxydation du  $\text{CH}_4$  conduisant à la formation de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont considérées<sup>11</sup>), il semblerait que ce déplacement de l'équilibre soit avantageux. En effet, les valeurs de capacités de transfert d'oxygène sont légèrement supérieures pour les réactions impliquant l'espèce  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (entre 0.03 et 0.30, et entre 0.03 et 0.10 en ne considérant que les réactions favorisées du point de vue de la thermodynamique (variations négatives de l'énergie libre)) par opposition à celles impliquant l'espèce  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (entre 0.07 et 0.28). Cette hypothèse sera étudiée plus en détails dans les sections qui suivent.

<sup>11</sup> La nature du gaz réducteur n'a aucun impact sur le calcul de la capacité de transfert d'oxygène, mais permet de considérer les réactions les plus susceptibles de se produire (valeurs de variations d'énergie libre)

Tableau 3.3 : Capacités de transfert d'oxygène théorique et variations d'énergie libre et d'enthalpie des diverses réactions d'oxydation du méthane à 800°C par la pyrolusite

Réactions de réduction du méthane	$R_{0, th}$ [g/g]	$\Delta G_{800^\circ C}$ [kJ/mol]	$\Delta H_{800^\circ C}$ [kJ/mol]
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>			
$12Mn_2O_3 + CH_{4(g)} = 8Mn_3O_4 + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	0.03	-765	-438
$4Mn_2O_3 + CH_{4(g)} = 8MnO + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	0.10	-529	-73
$1.333Mn_2O_3 + CH_{4(g)} = 2.667Mn + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	0.30	106	471
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>			
$4Mn_3O_4 + CH_{4(g)} = 12MnO + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	0.07	-410	110
$Mn_3O_4 + CH_{4(g)} = 3Mn + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	0.28	215	585
<b>MnO</b>			
$4MnO + CH_{4(g)} = 4Mn + CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$	0.23	423	743

Une fois l'effet du type d'atmosphère sur la capacité de transfert d'oxygène réalisé, l'étude des réactions de réduction de la pyrolusite sous méthane peut être envisagé. Pour y arriver, nous avons d'abord procéder à l'analyse des réactions de réduction pour des conditions s'apparentant à celles prévalant dans le microréacteur, c.-à-d. avec excès de méthane. Les résultats de ces calculs sont présentés ici :



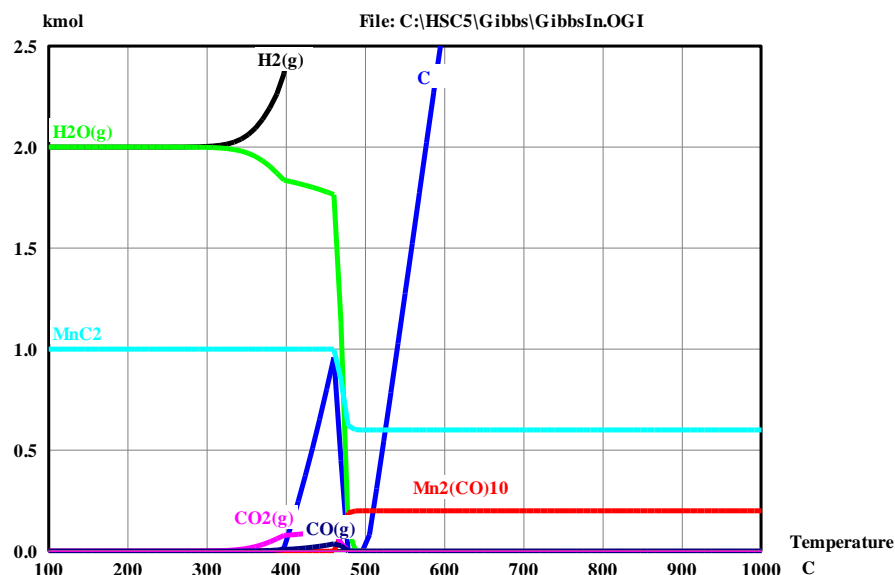


Figure 3.30 : Équilibre thermodynamique d'un mélange de 10 kmol CH<sub>4</sub> et 1 kmol MnO<sub>2</sub> en fonction de la température du système

Selon ces résultats, il apparaît clairement que la réduction de la pyrolusite entraînerait, dans l'hypothèse de l'atteinte des conditions d'équilibre, la production de peu de produits de combustion aux hautes températures du procédé CLC. De même, il semblerait que la décomposition thermique du méthane survienne par le biais de la déposition du carbone, et qu'une partie du carbone formé soit converti en carbure (MnC<sub>2</sub>) et carbonyle (Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, décacarbonyle de dimanganèse, un composé bien connu dans le domaine de la chimie organométallique [141]). Or, malgré ces pistes intéressantes, il convient de se rappeler que les bases de données des logiciels de calculs d'équilibre thermodynamique présentent possiblement des lacunes au niveau des données d'équilibre pour les réactions gaz-solides. Dans l'hypothèse où les résultats de ces calculs d'équilibre soient directement applicables, la pyrolusite serait rapidement consommée dans le réacteur à combustible et une grande quantité d'appoint serait à prévoir, sauf dans le cas où la formation des carbures et carbonyles est réversible.

### 3.2.3.1.3 Essais d'oxydoréduction sur microréacteur

Les premiers essais d'oxydoréductions (réduction sous 10% CH<sub>4</sub>) ont permis de valider plusieurs phénomènes prédits par la thermodynamique : notamment l'émission d'oxygène et le dépôt de carbone.

En ce qui concerne l'émission d'oxygène lors du préchauffage des échantillons, ceci a été noté dans tous les essais effectués, peu importe la provenance des échantillons de pyrolusite. La Figure 3.31 illustre ce phénomène.

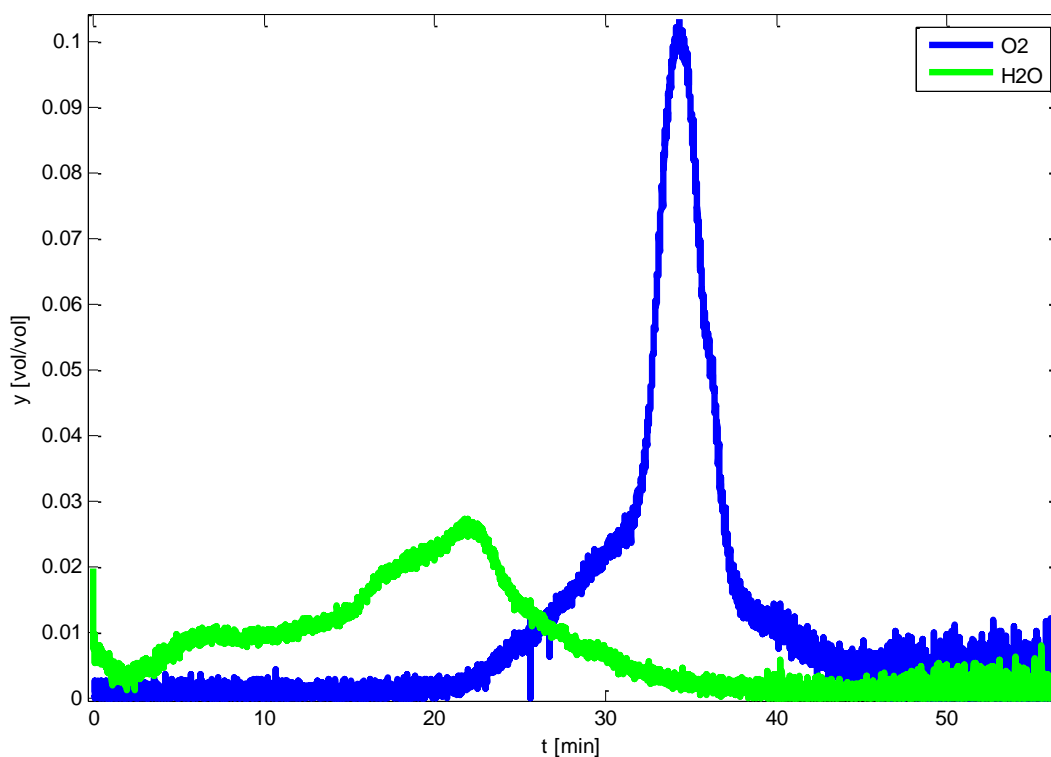


Figure 3.31 : Émission d'oxygène représentative des montées en température d'un échantillon de pyrolusite (de 25 à 800°C à un taux de 20°C/min) sous argon

En ce qui concerne le dépôt de carbone, un pic important de  $\text{CO}_2$  est apparu lors de la ré-oxydation de la pyrolusite. Ceci peut-être visualisé sur la Figure 3.32.

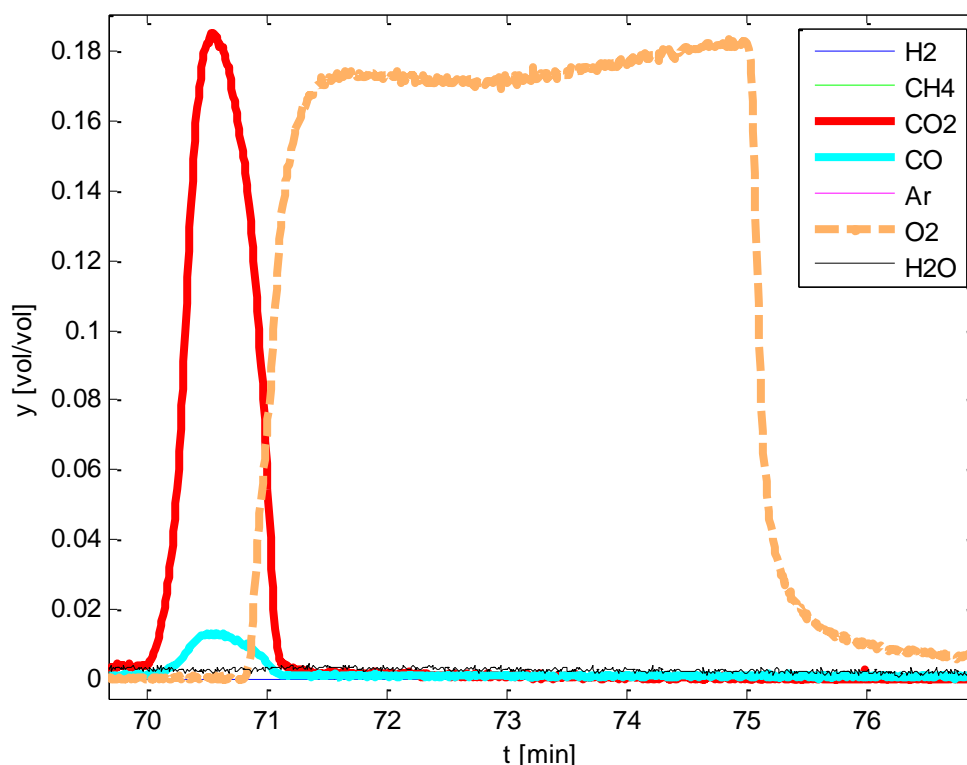


Figure 3.32 : Évolution des gaz lors de la ré-oxydation d'un échantillon de pyrolusite suite à une réduction sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

Or, il est intéressant de noter que le phénomène de dépôt de carbone est survenu pour les échantillons de pyrolusite en provenance du Nouveau-Mexique et de la Californie), alors qu'aucun dépôt de carbone n'a été observé lors des essais effectués avec de la pyrolusite en provenance du Gabon. Par contre, dans les cas où un dépôt de carbone est survenu, l'alimentation d'approximativement 12% (vol.) de vapeur d'eau lors de la réduction sous méthane a permis de réduire le phénomène de déposition de carbone d'un facteur 70. Des essais supplémentaires pourraient être réalisés dans le but de déterminer la quantité minimale de vapeur d'eau permettant de minimiser le phénomène.

Afin de tenter de comprendre l'absence de dépôt de carbone pour les essais de réduction avec de la pyrolusite en provenance du Gabon, le bilan sur le carbone lors des cycles a été analysé. Ainsi, en analysant les quantités entrant et sortant de carbone dans le système, une quantité manquante croissante en fonction du nombre de cycles a pu être calculée. Celle-ci, en quantité relative, est présentée dans la figure suivante :

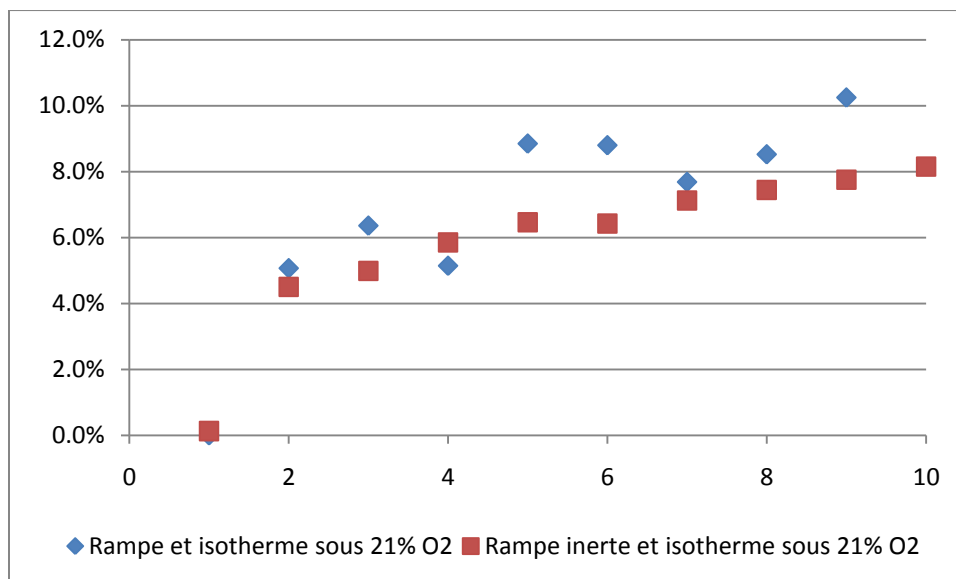


Figure 3.33 : Quantité manquante de carbone lors d'essais de réduction de 10 min de pyrolusite du Gabon sous 10%  $\text{CH}_4$  à 800°C en fonction du nombre de cycle

De même, des analyses de DRX ont été réalisées après 20 cycles de réduction de 5 min sous 10%  $\text{CH}_4$  à 800°C. Les résultats ont permis d'identifier les espèces prédominantes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  et  $\text{MnO}$ , de même que  $\text{Mn}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  et  $\text{Mn}_5\text{C}_2$  (résultats bruts en annexe 8).

#### 3.2.3.1.3.1 Effet de la durée de réduction sur la capacité de transfert d'oxygène

La capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite a été par la suite quantifiée en fonction de divers facteurs, notamment en fonction de la durée de réduction et de l'effet du gaz sous lequel le préchauffage est effectué. Les deux figures suivantes illustrent l'effet de la durée de réduction.

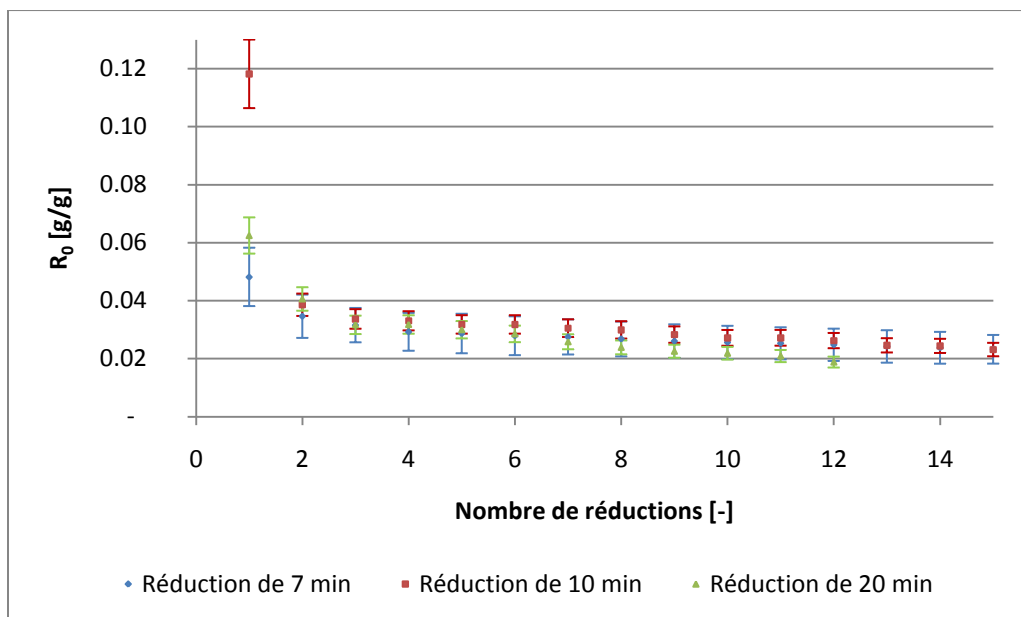


Figure 3.34 : Effet de la durée des réductions sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C pour de la pyrolusite montée en température sous atmosphère inerte

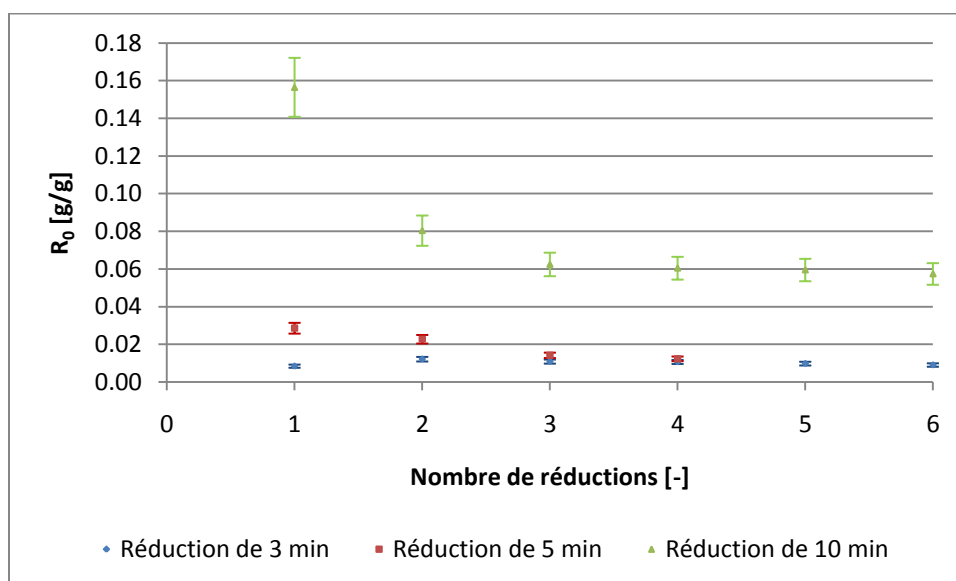


Figure 3.35 : Effet de la durée des réductions sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C pour de la pyrolusite montée en température sous 21% O<sub>2</sub>, bal. Ar

On remarque en regardant la Figure 3.34 que la durée de réduction ne semble avoir un effet discernable (en tenant compte des incertitudes) que pour la première réduction. Or, dans le cas où le préchauffage est réalisé sous atmosphère oxydante (Figure 3.35), l'effet de la durée du cycle de réduction est beaucoup plus marqué (de 5 à 6 fois pour une réduction de 10 minutes par

opposition aux réductions de 3 et 5 minutes). On note en effet une valeur asymptotique autour de 6% pour une réduction de 10 minutes, versus approximativement 1% pour des réductions de 3 et 5 minutes. On comprendra donc l'importance de procéder au préchauffage de la pyrolusite sous air. Ce point sera discuté dans la section qui suit.

### 3.2.3.1.3.2 Effet du gaz lors de la montée en température sur la capacité de transfert d'oxygène

Pour illustrer l'effet du type d'atmosphère prévalant pendant le préchauffage des échantillons, des essais d'oxydoréduction de 10 minutes de pyrolusite ont été réalisés pour une rampe sous atmosphère inerte (argon) et oxydante (21% O<sub>2</sub>, bal. argon). Les résultats de ces essais sont résumés dans la figure suivante :

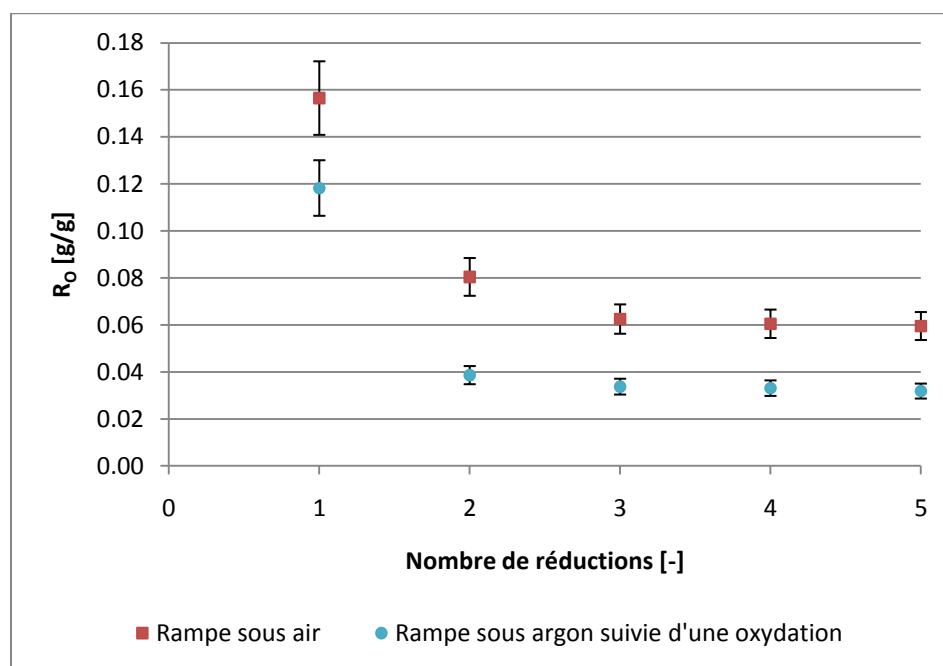


Figure 3.36 : Effet de l'atmosphère lors de la montée en température sur la capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite (Nouveau-Mexique) pour des réductions de 10 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

Tel qu'attendu des résultats de l'analyse des équilibres thermodynamiques, on trouve des valeurs de capacité de transfert d'oxygène plus élevées pour les cycles d'oxydoréduction réalisés après une rampe sous 21% O<sub>2</sub> par opposition à une rampe inerte. Les valeurs présentées sont en moyenne 1,8 fois plus élevées pour les cycles réalisés après une rampe oxydante, et ce, même si

les échantillons préchauffés sous atmosphère inerte ont subis une oxydation avant la première réduction.

En ce qui concerne l'identité de l'espèce chimique prédominante issue du préchauffage de la pyrolusite, le suivi de la température à l'intérieur du lit nous aura permis de noter que les réactions de réductions de la pyrolusite par le méthane se sont avérés globalement exothermiques. En effet, une augmentation d'une dizaine de degrés est apparue lors des cycles de réduction :

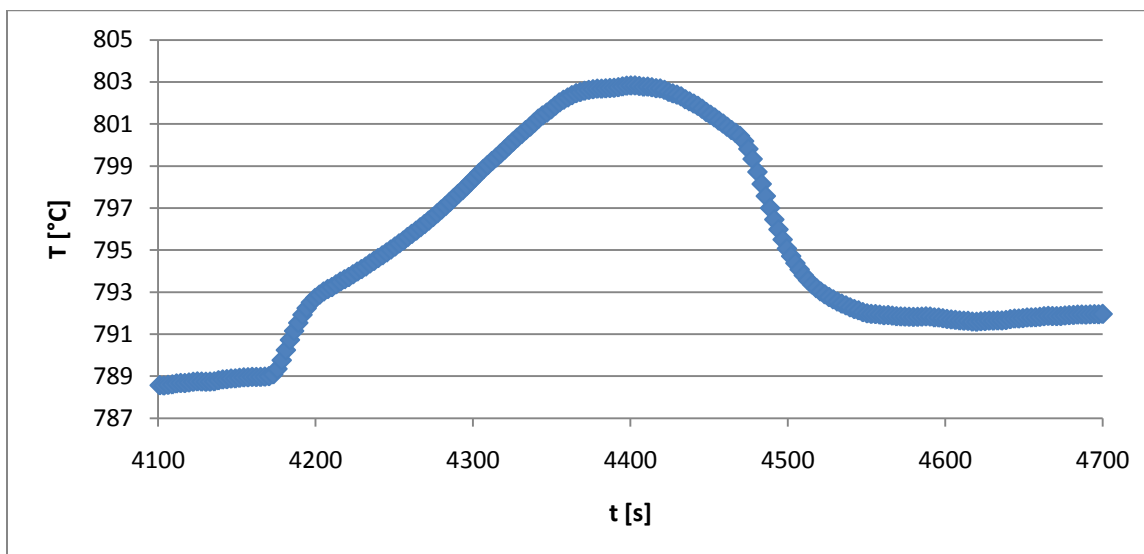


Figure 3.37 : Profil de température type lors de la réduction de la pyrolusite sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

Il semble raisonnable de supposer que l'espèce Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit prédominante. En effet, seules les réactions de réductions de celle-ci (voir le Tableau 3.3) sont exothermiques sous méthane à 800°C.

De façon à s'assurer que l'augmentation de la capacité de transfert d'oxygène lors des montées en température sous atmosphère oxydante ne soit pas due à une hypothétique augmentation de la surface des particules, la détermination de la surface spécifique des échantillons de pyrolusite du Gabon soumis à différentes rampe a été réalisé par B.E.T. Les résultats obtenus sont présentés dut la Figure 3.38.

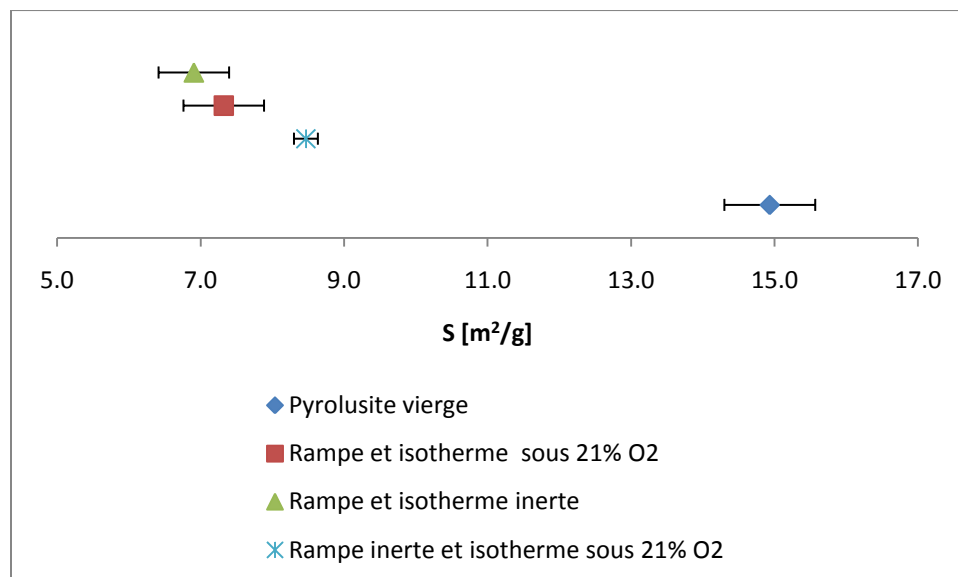


Figure 3.38 : Surface spécifique des échantillons de pyrolusite soumis à une montée en température sous 21% O<sub>2</sub> et sous inerte, avant et après des cycles isothermes de 30 min à 800°C

On note donc que la montée en température entraîne une baisse de surface spécifique, l'augmentation de la capacité de transfert d'oxygène ne saurait être attribuée à une augmentation de surface. En effet, l'échantillon présentant la baisse de surface la moins importante est celui monté en température sous atmosphère inerte, puis soumis à un isotherme de 30 min à 800°C sous 21% O<sub>2</sub> durant 30 min. Or, ce traitement thermique n'assure en rien une augmentation de la capacité de transfert d'oxygène similaire à celle des échantillons pré-oxydés. Finalement, les échantillons soumis à des montées en température suivi d'une isotherme de 30 min à 800°C sous inerte et sous 21% O<sub>2</sub> présentent des surfaces spécifiques égales (recoupement des valeurs en considérant les incertitudes). Ainsi, l'augmentation de capacité de transfert d'oxygène ne saurait être attribuée à un phénomène lié à la surface spécifique.

Afin de valider l'effet d'activation de la pyrolusite lors de la montée en température, des essais supplémentaires sous 13%CO et 13% H<sub>2</sub> ont été réalisés à la fois pour des échantillons de pyrolusite (Gabon) montés en température sous inerte et sous 21% O<sub>2</sub> (bal. Ar). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 3.39, de même que ceux obtenus avec 10% CH<sub>4</sub> (à des fins de comparaison).



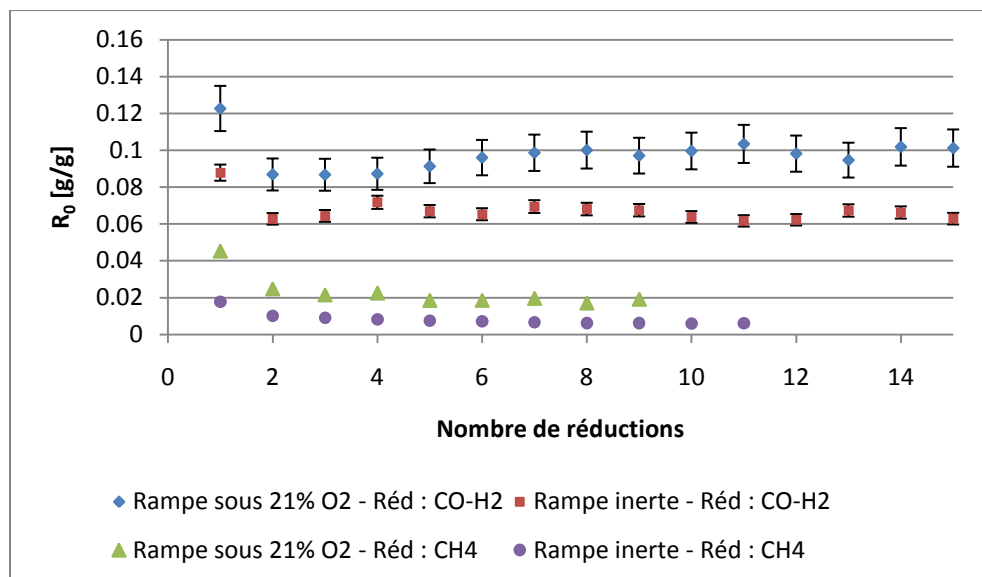


Figure 3.39 : Effet combinés de la nature du gaz lors de la montée en température et du gaz réducteur (10% CH<sub>4</sub> et 13% CO/13% H<sub>2</sub>) pour des réductions de 10 min à 800°C

On note d'abord que la capacité de transfert d'oxygène sous H<sub>2</sub> et CO est nettement supérieure à celle obtenue pour des réductions de 10 min sous 10% CH<sub>4</sub>. La capacité de transfert d'oxygène se rapproche de la valeur théorique (10% pour le système Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → MnO). Or, les essais de DRX ont permis d'identifier avec prépondérance la phase MnO pour les échantillons réduits sous CO et H<sub>2</sub>. La valeur de capacité de transfert de la première réduction, supérieure à 10%, pourrait être expliquée par la présence de MnO<sub>2</sub> résiduel.

#### 3.2.3.1.4 Oxydation du méthane à basse température

Des essais préliminaires de combustion en phase gazeuse (c.-à-d. à l'aide de l'oxygène moléculaire émis lors de la décomposition de la pyrolusite) du méthane ont été entrepris dans le but de caractériser l'effet de la température sur la capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 3.40. Mentionnons que pour la capacité de transfert d'oxygène à 800°C, les résultats ont été obtenus pour un préchauffage sous atmosphère inerte, alors que les résultats à des températures inférieures, le préchauffage a été réalisé sous atmosphère oxydante. On peut donc supposer, en vertu des résultats déjà présentés que les valeurs à 800°C avec un préchauffage sous 21% O<sub>2</sub> auraient été plus grandes que celles présentées ici. Alors que la capacité de transfert d'oxygène à 800°C représente de 4 à 10 fois celles à 400°C, elle ne représente que de 1 à 2 fois celle à 600°C.

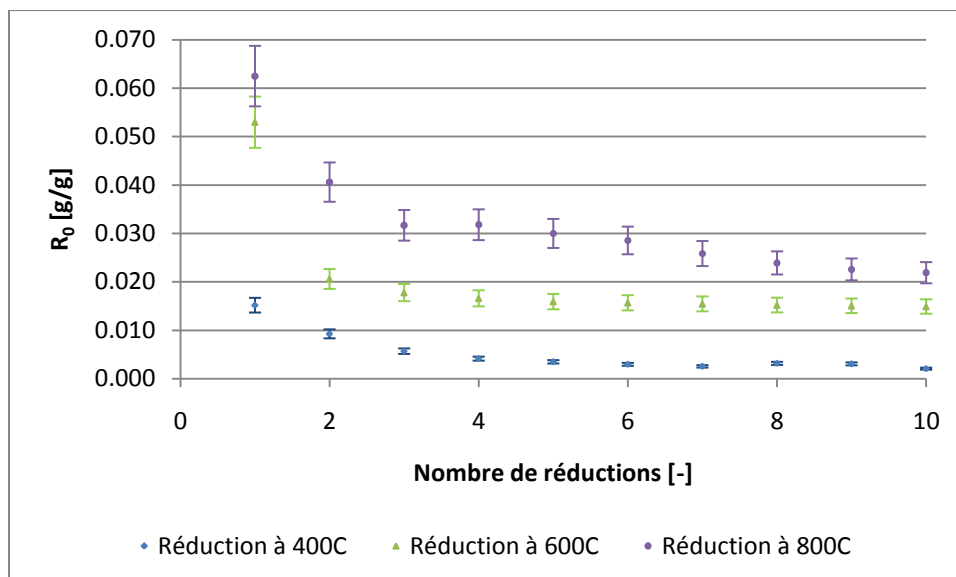


Figure 3.40 : Effet de la température sur la capacité de transfert d'oxygène pour des réductions de 20 min sous 10% CH<sub>4</sub>

### 3.2.4 Brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>)

Le cas des composés du magnésium est intéressant. En effet, en raison du faible point de fusion du magnésium (651°C), ces composés ont d'abord été négligés dans l'étude des porteurs d'oxygène potentiels. Suite aux résultats plutôt surprenant concernant l'agglomération de certains porteurs (cas du fer présentant un point de fusion plus élevé que le manganèse, mais agglomération de certains porteurs à base de fer, mais non de ceux à base de manganèse), il a été convenu de procéder à la caractérisation de la capacité de transfert d'oxygène de la brucite (Mg(OH)<sub>2</sub>).

Dans le cadre du processus d'approvisionnement, nous avons appris que la brucite se présentait sous deux formes : la brucite fibreuse et la brucite massive. Bien que la brucite fibreuse soit problématique en termes de santé du personnel (manipulation), puisque le premier échantillon reçu a été de cette forme, nous avons tout de même décidés de procéder à des essais d'oxydoréduction sur microréacteur.

#### 3.2.4.1 Équilibres thermodynamiques

Puisque la brucite n'est pas un oxyde métallique, nous nous sommes d'abord attardés à déterminer les produits obtenus lors d'une montée en température par le biais de la minimisation

de l'énergie libre du système formé par les espèces  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{O}_{2(g)}$  et  $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ . Les résultats de ces calculs sont présentés dans la figure suivante :

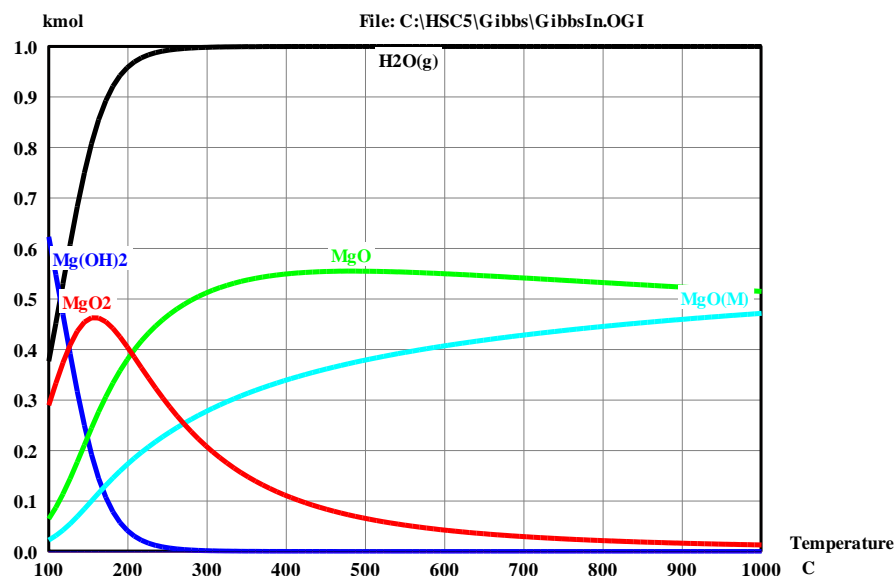


Figure 3.41 : Équilibre thermodynamique lors de la montée en température de brucite sous excès d'air

La thermodynamique prédit que le préchauffage de la brucite sous air conduit principalement à la formation d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ), ainsi que d'une très faible quantité de  $\text{MgO}_2$  aux températures d'opération du procédé CLC. Mentionnons que pour une montée en température sous atmosphère inerte, l'espèce  $\text{MgO}_2$  disparaît.

### 3.2.4.2 Oxydoréduction de la brucite fibreuse

Les essais d'oxydoréduction sur microréacteur (réalisés avec seulement 0,5 g en raison de la faible densité des fibres de brucite) se sont avérés très intéressants. En effet, en plus de ne pas conduire à l'agglomération des échantillons (malgré le faible point de fusion pour le magnésium métallique), la brucite fibreuse présente une capacité de transfert d'oxygène supérieure à 1,5% pour des réductions de seulement 5 minutes. En comparaison, la capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite pour une durée similaire tend vers des valeurs inférieures à 1,2% lorsqu'activée par une montée en température sous 21%  $\text{O}_2$ . Or, lors des essais, nous avons pu constater que l'oxyde de magnésium semble être activé par des nombres de réductions croissantes (contrairement à la majorité des minéraux testés). Les valeurs de capacité de transfert d'oxygène

de la brucite fibreuse, comparées à celles de la pyrolusite, sont présentées dans la figure suivante :

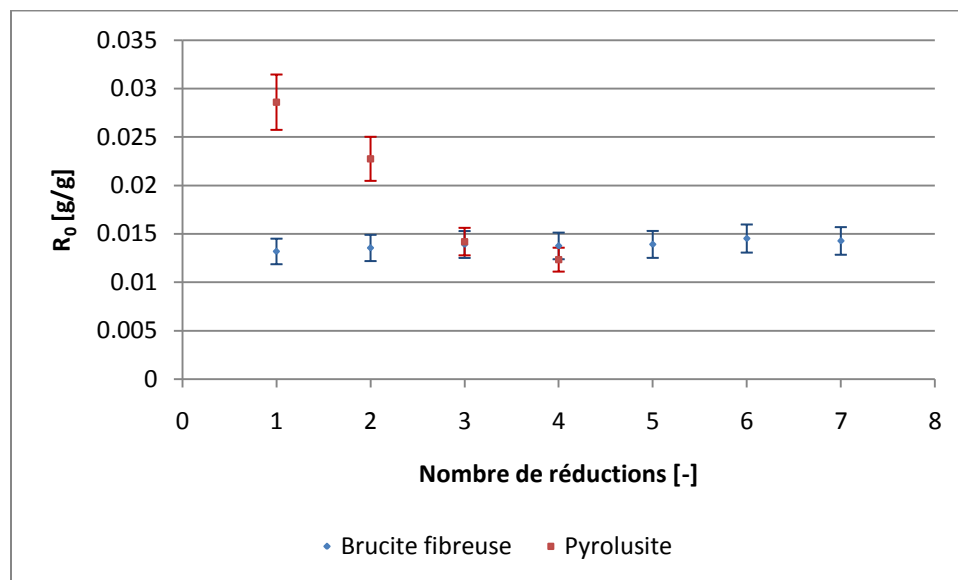


Figure 3.42 : Capacités de transfert d’oxygène comparées pour la brucite fibreuse et la pyrolusite pour des réductions de 5 min sous 10%  $\text{CH}_4$  à  $800^\circ\text{C}$

Malgré des résultats intéressants, en raison des contraintes de santé et sécurité associées à la manipulation de la brucite fibreuse, l’analyse n’a pas été poussée plus loin.

### 3.2.4.3 Oxydoréduction de la brucite massive

Suite à la réception d’échantillons de brucite massive, plus acceptable en termes de santé et sécurité, des essais d’oxydoréduction sur microréacteur ont été réalisés. Or, les résultats obtenus se sont avérés très différents de ceux pour la brucite fibreuse, et de fait, plus près de ceux prévus par la thermodynamique (décomposition thermique du méthane). En effet, la brucite massive n’a démontré qu’une capacité de transfert d’oxygène très limitée (0,2% pour des réductions de 20 minutes – associée à l’oxydation partielle du  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}$ ), mais un effet catalytique certain pour la décomposition du méthane et la production d’hydrogène. La distribution des produits de l’oxydation du  $\text{CH}_4$  pour les 5 premiers cycles sont présentés à la Figure 3.43.

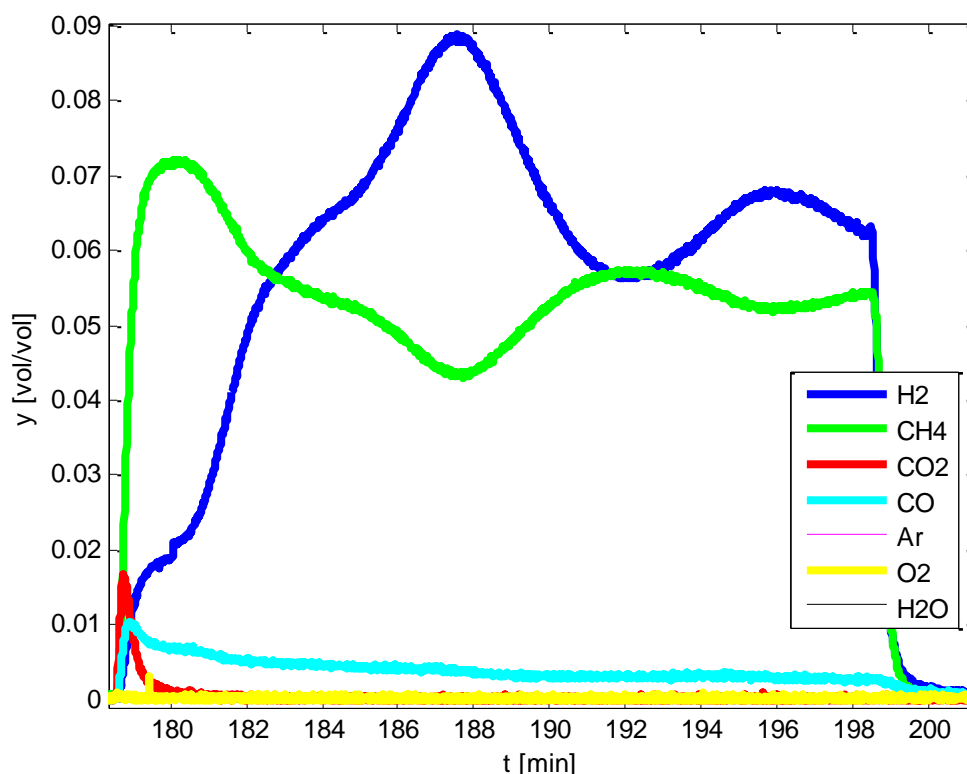


Figure 3.43 : Distribution des gaz d'oxydation du  $\text{CH}_4$  par la brucite massive pour des cycles sous 10%  $\text{CH}_4$  de 20 min à  $800^\circ\text{C}$

En ce qui concerne les résultats, on note que les réactions dominantes sont donc celles de décomposition du méthane par déposition de carbone. L'émission de composés carbonés ( $\text{CO}$  d'abord, puis surtout  $\text{CO}_2$ ) a été observée lors des ré-oxydation. De même, la brucite, initialement une poudre blanche, est ressortie fortement noircie après 5 cycles d'oxydoréduction.

À la vue des différences entre les résultats obtenus avec la brucite fibreuse et massive, il aurait été intéressant de s'attarder à l'explication de celles-ci. En effet, alors que la brucite s'est révélée comme un excellent porteur d'oxygène potentiel sous sa forme fibreuse, la forme massive ne semble présenter qu'un effet catalytique. Pour le moment, la seule explication possible est celle d'une plus grande surface active dans le cas des fibres de fibreuse.

### 3.2.5 Cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )

La capacité de transfert d'oxygène de la cuprite s'est révélée intéressante, et ce, malgré des problèmes sévères d'agglomération. En effet, malgré l'agglomération de ce minéral, la capacité

de transfert d'oxygène tend à croître avec le nombre de réduction. Or, en raison de l'agglomération, il est raisonnable de supposer que le gaz ne peut que circuler qu'à travers des chemins préférentiels. Par contre, il se pourrait aussi qu'un phénomène d'activation de la cuprite survienne. Or, il convient également de noter que les essais d'oxydoréduction de la cuprite ont été réalisés avec des poudres fines (tailles moyennes de 10 microns), par opposition avec celles de la pyrolusite (106-212 microns). Les valeurs expérimentales de capacité de transfert d'oxygène de la cuprite sont présentées en comparaison avec celles de la pyrolusite activée à l'air (Figure 3.44).

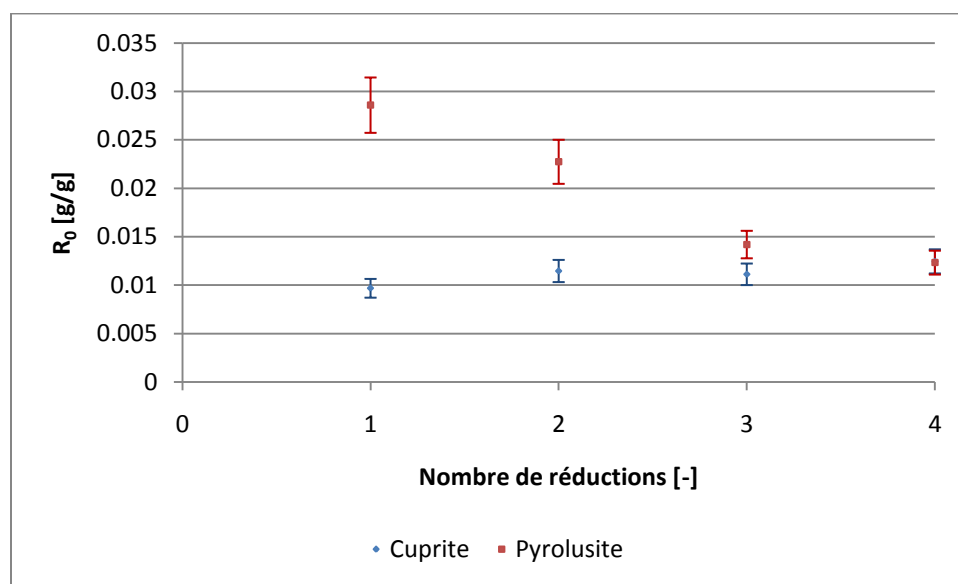


Figure 3.44 : Capacités de transfert d'oxygène comparées pour des particules fines de cuprite et la pyrolusite activée à l'air pour de réduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

L'analyse au microscope électronique des échantillons de cuprite ont permis de constater l'apparition de plaques homogènes assurant la cohésion de particules fines fusionnées :

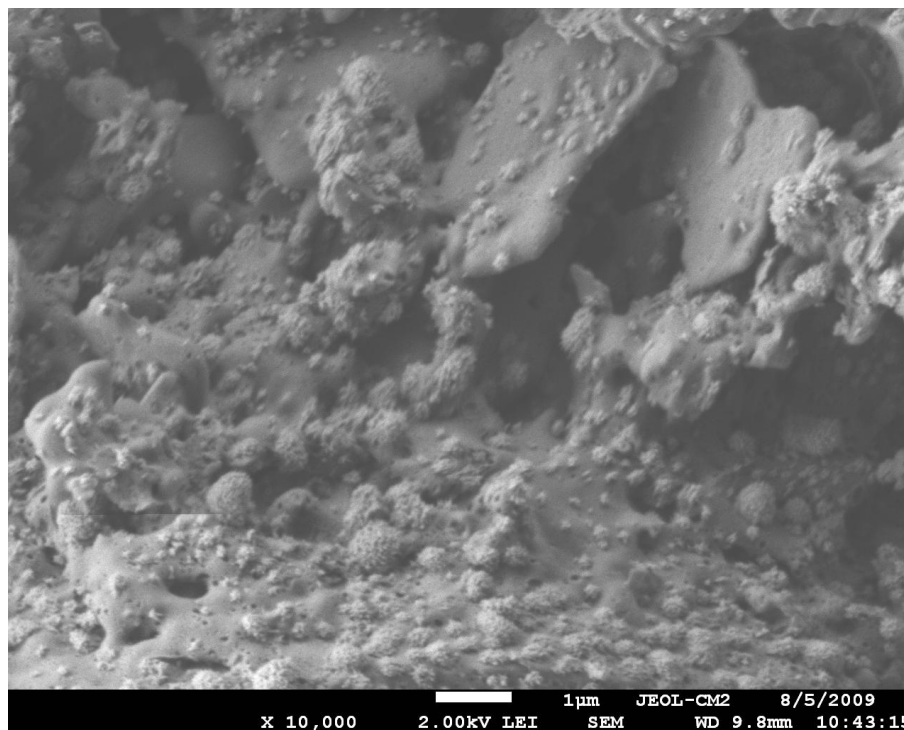


Figure 3.45 : Particules fines de cuprite agglomérées après 4 cycles de réduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

Il aurait été intéressant de procéder à des essais de dilution de la cuprite afin de déterminer la concentration maximale permettant d'atteindre une capacité de transfert acceptable, tout en évitant l'agglomération.

### 3.2.6 Psilomélane ((Ba,H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>10</sub>)

Des essais d'oxydoréduction (montée en température sous 21% O<sub>2</sub>) sur microréacteur de psilomélane en provenance du Brésil ont été réalisés. La psilomélane a été broyé puis tamisée afin d'obtenir une granulométrie comprise entre 106 et 212 microns.

La capacité de transfert d'oxygène de la psilomélane s'est avérée intéressante en comparaison de celle de l'ilménite, mais moins élevée que celle associée à la pyrolusite. Les résultats sont présentés dans la figure suivante :

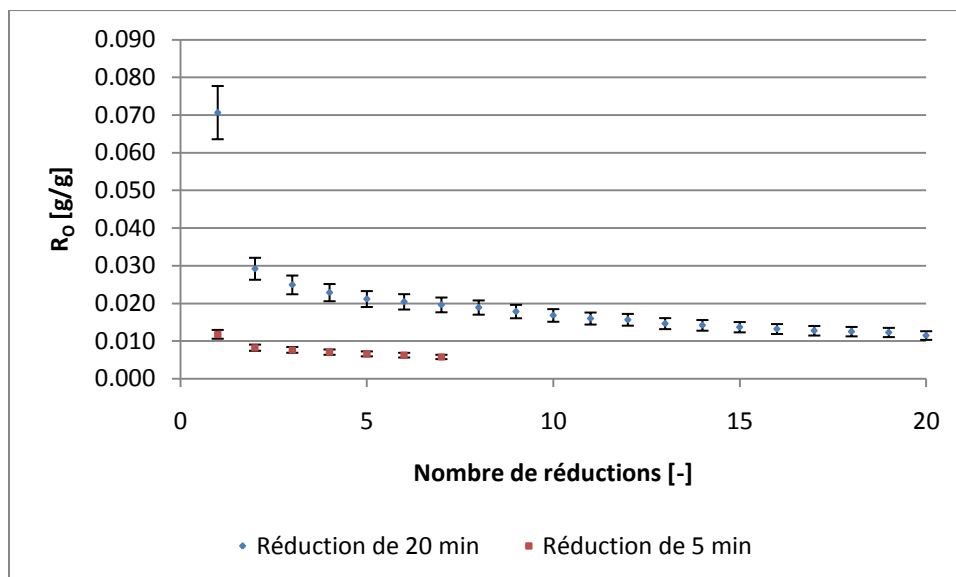


Figure 3.46 : Capacité de transfert d'oxygène de la psilomélane pour des réductions de 5 et 20 min à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub>

Ainsi, la capacité de transfert d'oxygène de la psilomélane semble atteindre une valeur asymptotique d'approximativement 1% pour des réductions de 20 minutes sous 10% CH<sub>4</sub> (en comparaison à des valeurs de 6% pour la pyrolusite réduite pendant seulement 10 minutes). Mentionnons par contre qu'aucun dépôt de carbone n'a été observé (pas d'émission de composés carbonés lors des ré-oxydations). Mentionnons en terminant que l'étude des équilibres thermodynamiques n'a pu être réalisée pour la psilomélane en raison de lacunes dans les bases de données (composé non-défini).

### 3.2.7 Limonite (FeO(OH)\*nH<sub>2</sub>O)

Un échantillon de particules fines (taille moyenne de 10 microns) de limonite a été testé sur thermobalance afin de caractériser sa capacité de transfert d'oxygène. Or, on note d'abord que malgré la fine granulométrie des poudres de limonite testées sur thermobalance, aucun problème d'agglomération n'a été observé. Par contre, les résultats d'oxydoréduction sur thermobalance se sont avérés peu concluants (encore une fois en raison des variations des effets des phénomènes de poussées hydrostatiques sur le comportement de la thermobalance).

Un premier essai de pré-oxydation de limonite a conduit à une importante perte de masse de l'échantillon (plus de 8%, résultats bruts en annexe 9). On notera que puisque la perte de masse



survient entre 220 et 350°C, il s'agit probablement d'une perte d'eau de cristallisation (versus un assèchement de l'échantillon).

Des essais de réduction et ré-oxydation ont par la suite été entrepris avec des échantillons de limonite vierge et pré-oxydé afin de caractériser l'effet de la pré-oxydation sur la capacité de transfert d'oxygène. Ainsi, il est apparu que la réduction de limonite pré-oxydée était impossible, ou à tout le moins non détectable sur la thermobalance (gain de masse de 0,01%, c.-à-d. assimilable à l'incertitude sur la mesure). Par contre, il a été possible de ré-oxyder cet échantillon réduit (gain de masse de 0,5%). Il se pourrait donc que la perte de masse due à réduction de l'échantillon pré-oxydé n'ait pu être détectée en raison du phénomène antagoniste de dépôt de carbone. La deuxième réduction de cet échantillon ré-oxydé a conduit encore une fois à une variation de masse non-détectable (gain de masse de 0,01%). Les courbes sont présentées en annexe (annexe 9).

En ce qui concerne la limonite vierge, seule la première réduction s'est avérée possible. En effet, les essais de réduction ont montré des capacités de transfert d'oxygène lors des premières réductions entre  $0,19 \pm 0,01$  % et  $0,3 \pm 0,1$  % pour des températures de 800 et 900°C respectivement. Le phénomène de dépôt de carbone a aussi été suggéré par l'allure de la courbe de variation de masse pour la première ré-oxydation d'un échantillon réduit sous 10% CH<sub>4</sub> pendant 30 min à 800°C. En effet, après une perte de masse de 0,005% au cours des 7 premières minutes, un gain de masse de 0,2% a été observé (annexe 9). Malheureusement, il a été impossible de procéder à des réductions subséquentes (sur la base des observations de variations de masse). L'analyse du comportement en oxydoréduction de la limonite n'a pas été poussée plus loin.

### 3.2.8 Hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Des essais d'oxydoréduction d'hématite ont également été réalisés. Les valeurs expérimentales de capacité de transfert d'oxygène sont présentées à la figure suivante. Les valeurs obtenues sont nettement inférieures à celles obtenues avec la pyrolusite activée à l'air. Aussi, on notera que l'hématite est susceptible d'attrition considérable (une grande quantité de fines a été retrouvée au niveau des parois du microréacteur, de même que dans le filtre à la sortie). Ainsi, l'analyse n'a pas été poussée plus loin.

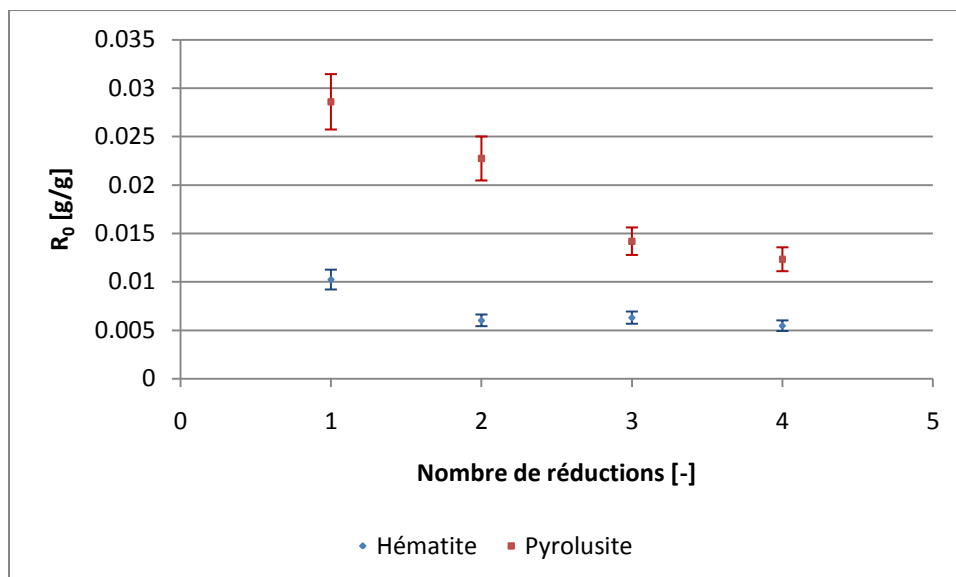


Figure 3.47 : Capacités de transfert d'oxygène comparées de l'hématite et de la pyrolusite activée à l'air pour des réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

### 3.2.9 Vanadinite (Pb<sub>5</sub>Cl(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) sur goethite (FeO(OH))

Les valeurs expérimentales de capacité de transfert d'oxygène de la vanadinite sur goethite sont présentées sur la Figure 3.48. On note des valeurs très en deçà de celle de la pyrolusite. Ainsi, la vanadinite n'apparaît pas comme un porteur d'oxygène potentiellement intéressant pour le procédé CLC.

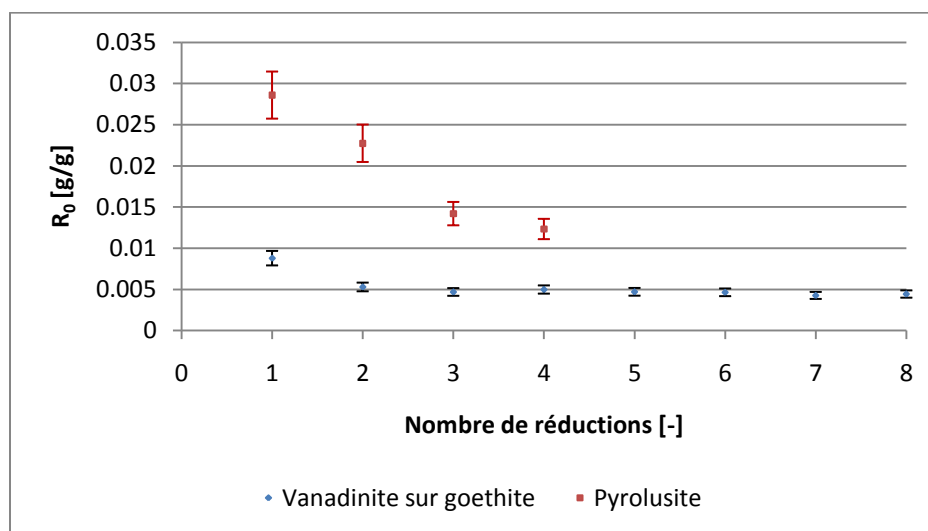


Figure 3.48 : Capacités de transfert d'oxygène comparées de la vanadinite sur goethite et la pyrolusite activée à l'air pour des réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

### 3.2.10 Millérite/Pentlandite ((Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>)

En plus de présenter des problèmes d'agglomération, les échantillons de millérite/pentlandite testés n'ont présentés que de très faibles valeurs de capacité de transfert d'oxygène (0,15% pour des réductions de 5 min). Les résultats sont présentés en annexe 10.

### 3.2.11 Carnotite (K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*3H<sub>2</sub>O)

Les essais d'oxydoréduction de la carnotite ont révélés un minéral inert. En effet, des valeurs inférieures à 0,1% (réduction de 5 minutes sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C) ont été obtenues et présentant une tendance décroissante pour un nombre de cycles de croissant (voir annexe 10).

### 3.2.12 Zincite (ZnO)

Les valeurs de capacités de transfert d'oxygène de la zincite se sont révélées très faibles (résultats à l'annexe 10), c.-à-d. autour de 0,06% (réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C). Ainsi, ce minéral est considéré inert.

### 3.2.13 Cobaltite (CoAsS)

Nous nous sommes intéressés aux minéraux du cobalt en raison de l'utilisation par certains groupes de recherche de porteurs d'oxygène synthétique à base de cet élément. Les essais d'oxydoréduction de la cobaltite ont permis de déterminer que ce minéral présente une capacité de transfert d'oxygène très faible, c.-à-d. autour de 0,05% (réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C).

### 3.2.14 Béryl (Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)

Nous nous sommes intéressés au béryl, malgré l'extrême toxicité du béryllium, en raison de son appartenance au groupe II A. En effet, les oxydes de certain des métaux de ce groupe sont très intéressants pour des applications dans le procédé CLC (cas du calcium). Or, les valeurs de capacité de transfert d'oxygène mesurées se sont encore une fois avérées extrêmement faibles, c.-à-d. inférieures à 0,04% (annexe 10).

## CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La réalisation de ce programme expérimental a permis d'abord de caractériser la capacité de transfert d'oxygène de 14 minéraux (18 en comptant les trois types d'ilménite testé et les échantillons de pyrolusite de provenances différentes). La capacité de transfert d'oxygène expérimentale de certains minéraux est apparue comme intéressante et permettant l'utilisation de ces substances comme porteurs d'oxygène dans le procédé CLC. Ainsi, la pyrolusite, avec une capacité de transfert d'oxygène de 6% pour une réduction de 10 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C, apparaît comme le minéral ayant le plus de potentiel en tant que porteur d'oxygène de remplacement. Pour maximiser la capacité de transfert d'oxygène de la pyrolusite, nous avons constaté qu'il était critique de procéder au préchauffage de celle-ci sous air (valeurs de 3 à 6 fois supérieures à celles obtenues pour un préchauffage sous atmosphère inerte) afin de déplacer l'équilibre vers l'espèce Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les valeurs de capacités de transfert d'oxygène de la plupart des minéraux testés ont présentés des faibles valeurs. Par contre, des résultats intéressants ont été obtenus avec la cuprite, la brucite fibreuse et la vanadinite sur goethite. En effet, pour ces minéraux, des valeurs expérimentales de capacité de transfert d'oxygène de 1,5% pour la brucite fibreuse, 1,3% pour la cuprite, et de 0,5% pour la vanadinite sur goethite et l'hématite, par opposition à une valeur de 1,2% pour la pyrolusite aux mêmes conditions (réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C). Mentionnons par contre que la cuprite et la brucite ne sauraient être utilisés dans le procédé CLC en raison de problèmes d'agglomération (cuprite) et pour des raisons essentiellement associées à la santé et sécurité du personnel (brucite fibreuse).

La réalisation de ce programme expérimental a également permis de caractériser les importants problèmes d'agglomération survenant aux conditions minimales de fluidisation de l'ilménite, à toutes les étapes du procédé (préchauffage, réduction, purges inerte et réductions), sauf dans le cas de l'utilisation d'ilménite altéré, c.-à-d. ne comprenant que 5% de wustite (FeO), et ne présentant ainsi qu'une faible capacité de transfert d'oxygène (inférieur à 0,3% pour des réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C).

Malgré les travaux réalisés jusqu'à maintenant, le développement d'un modèle permettant de prédire l'agglomération des porteurs d'oxygène demeure à compléter. Notamment, la réalisation

d'un programme expérimental permettant de déterminer le point de ramollissement de plusieurs oxydes de métaux serait souhaitable. La détermination du point de ramollissement devrait être réalisée aux conditions hydrodynamiques prévalant dans le procédé CLC (régime de fluidisation bulle et turbulent). La détermination de ces valeurs permettrait possiblement de prédire avec précision les températures maximales auxquelles des minéraux peuvent être employés.

Aussi, les essais de stabilité des porteurs d'oxygène a permis de constater qu'un certain nombre de cycles d'oxydoréduction devait être effectué avant que la capacité de transfert d'oxygène d'une substance donnée atteigne des valeurs stables. Ainsi, l'étude de la désactivation des porteurs, de même que les mécanismes d'activation devraient être étudiés dans le cadre d'un programme expérimental. En ce qui concerne l'activation de la pyrolusite, la quantification des phases minéralogiques présentes dans les échantillons oxydés et soumis à une rampe inerte devrait être réalisée. Cette quantification pourrait être obtenue par le biais de quantification directe des résultats de l'analyse de DRX (utilisation d'étalons et comparaison de l'intensité de certains pics), ou encore par le biais d'essais de réduction des formes minéralogiques d'intérêts. Par exemple, les capacités de transfert d'oxygène des formes  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  et  $MnO$  pures pourraient être comparées à celles de la pyrolusite activée.

Afin de s'assurer de la faisabilité technique d'utiliser des minéraux comme porteurs d'oxygène dans le procédé CLC, les propriétés mécaniques de ces composés devront être validées, en particulier leur résistance mécanique à l'attrition. Des essais de quantification du taux de production de particules fines pour des conditions définies par les normes ISO seraient à prévoir.

De même, le dimensionnement de procédés de tailles pilotes ou industriels ne sauraient être possible sans la détermination des cinétiques d'oxydoréduction. Pour y arriver, l'hydrodynamique du système devrait d'abord être modélisée, puis différents modèles mis à l'épreuve. Ces modèles pourraient être élaborées à l'aide d'hypothèse sur les mécanismes réactionnels, ou encore être obtenues par le biais d'une revue exhaustive de la littérature.

L'analyse des résultats expérimentaux a permis de constater que l'effet de plusieurs facteurs relatifs à l'hydrodynamique devrait être analysé. En particulier, l'effet du temps de contact devrait être analysé (en manipulant la vitesse superficielle des gaz ou encore la hauteur du lit de solides), de même que le régime de fluidisation (fluidisation en mode bulle, en mode turbulent, etc.), sur la capacité de transfert d'oxygène.

Finalement, l'étude de la pyrolusite a permis de constater la décomposition de celle-ci à 535°C caractérisée par émission d'oxygène. Ainsi, l'étude de la possibilité d'utiliser la pyrolusite pour les réactions de combustion en phase gazeuse (réversibilité de l'émission d'oxygène lors du changement minéralogique  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{MnO}$ ) serait intéressante. Ce travail pourrait aussi mener à l'utilisation de la pyrolusite dans un procédé CLC de combustion de solides (combustibles solides au contact d'oxygène en phase gazeuse).

## LISTE DE RÉFÉRENCES

- [1] D. A. Snow, *Plant Engineer's Reference Book*: Elsevier, 2002.
- [2] W. K. Lewis et E. R. Gilliland, "Production of Pure Carbon Dioxide". U.S. Patent No. 2665972, 1954. Disponible.
- [3] H. J. Richter et K. F. Knoche, "Reversibility of combustion processes," *ACS Symposium Series*, pp. 71-85, 1983.
- [4] M. Ishida, D. Zheng, et T. Akehata, "Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis," *Energy*, vol. 12, no. 2, pp. 147-154, 1987.
- [5] R. M. Contractor, "Improved vapor phase catalytic oxidation of butane to maleic anhydride," 1987. Disponible.
- [6] A. Abad, F. Garcia-Labiano, L. F. De Diego, P. Gayan, et J. Adanez, "Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-Based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H<sub>2</sub>) for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 4, pp. 1843-1853, 2007.
- [7] A. Abad, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et M. Johansson, "The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemical-looping reactor," *Fuel*, vol. 86, no. 7-8, pp. 1021-1035, 2007.
- [8] J. Adanez, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, A. Abad, et J. M. Palacios, "Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Energy and Fuels*, vol. 18, no. 2, pp. 371-377, 2004.
- [9] J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. F. De Diego, P. Gayan, J. Celaya, et A. Abad, "Nickel-Copper Oxygen Carriers To Reach Zero CO and H<sub>2</sub> Emissions in Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 8, pp. 2617-2625, 2006.
- [10] J. Adanez, P. Gayan, J. Celaya, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, et A. Abad, "Chemical Looping Combustion in a 10 kWth Prototype Using a CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 17, pp. 6075-6080, 2006.

- [11] Y. Cao, B. Casenas, et W.-P. Pan, "Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 1845-1854, 2006.
- [12] Y. Cao et W.-P. Pan, "Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 1. Process analysis," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 5, pp. 1836-1844, 2006.
- [13] M. K. Chandel, A. Hoteit, et A. Delebarre, "Experimental investigation of some metal oxides for chemical looping in a fluidized bed reactor " *Fuel*, vol. 88, no. 5, pp. 898-908, 2009.
- [14] P. Cho, "Development and characterisation of oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion," *Doktorsavhandlingar vid Chalmers Tekniska Hogskola*, no. 2287, pp. 67, 2005.
- [15] P. Cho, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 83, no. 9, pp. 1215-1225, 2004.
- [16] P. Cho, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Carbon formation on nickel and iron oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, no. 4, pp. 668-676, 2005.
- [17] S. Y. Chuang, J. S. Dennis, A. N. Hayhurst, et S. A. Scott, "Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Combustion and Flame*, vol. 154, no. 1-2, pp. 109-121, 2008.
- [18] B. M. Corbella, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, et J. M. Palacios, "Characterization and Performance in a Multicycle Test in a Fixed-Bed Reactor of Silica-Supported Copper Oxide as Oxygen Carrier for Chemical-Looping Combustion of Methane," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 148-154, 2005.
- [19] B. M. Corbella, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, et J. M. Palacios, "Performance in a Fixed-Bed Reactor of Titania-Supported Nickel Oxide as Oxygen Carriers for the Chemical-Looping Combustion of Methane in Multicycle Tests," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 1, pp. 157-165, 2006.



- [20] B. M. Corbella et J. M. Palacios, "Titania-supported iron oxide as oxygen carrier for chemical-looping combustion of methane " *Fuel*, vol. 86, no. 1-2, pp. 113-122, 2007.
- [21] A. Cuadrat, A. Abad, J. Adanez, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, et P. Gayan, "Behaviour of ilmenite as oxygen carrier in chemical-looping combustion," in *4th European Combustion Meeting (ECM), Vienne, Autriche*, 2009.
- [22] A. Cuadrat, A. Abad, J. Adanez, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, et P. Gayan, "Behaviour of Ilmenite as Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion," in *ECM 2009*, 2009.
- [23] L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, P. Gayan, A. Abad, B. M. Corbella, et J. M. Palacios, "Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 83, no. 13, pp. 1749-1757, 2004.
- [24] L. F. De Diego, P. Gayan, F. Garcia-Labiano, J. Celaya, A. Abad, et J. Adanez, "Impregnated CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration," *Energy and Fuels*, vol. 19, no. 5, pp. 1850-1856, 2005.
- [25] P. Erri et A. Varma, "Spinel-Supported Oxygen Carriers for Inherent CO<sub>2</sub> Separation during Power Generation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 25, pp. 8597-8601, 2007.
- [26] P. Gayan, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, A. Abad, et C. Dueso, "Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2641-2650, 2008.
- [27] P. Gayan, C. Dueso, A. Abad, J. Adanez, L. F. de Diego, et F. Garcia-Labiano, "NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods," *Fuel*, vol. 88, no. 6, pp. 1016-1023, 2009.
- [28] F. He, H. Wang, et Y. Dai, "Application of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Particles as Oxygen Carrier of Chemical Looping Combustion," *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 16, no. 2, pp. 151-161, 2007.
- [29] M. M. Hossain et H. I. De Lasa, "Reactivity and stability of Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier in multicycle CLC," *AIChE Journal*, vol. 53, no. 7, pp. 1817-1829, 2007.

- [30] M. M. Hossain et H. I. De Lasa, "Reduction and Oxidation kinetics of Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier involved in a chemical looping combustion cycles " *Chemical Engineering Science*, vol. Article in Press, Accepted Manuscript, 2009.
- [31] M. M. Hossain, D. Lopez, J. Herrera, et H. I. De Lasa, "Nickel on lanthanum-modified  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for CLC: Reactivity and stability " *Catalysis Today*, vol. 143, no. 1-2, pp. 179-186, 2009.
- [32] M. M. Hossain, K. E. Sedor, et H. I. De Lasa, "Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for fluidized bed chemical-looping combustion: Desorption kinetics and metal-support interaction," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 18-20, pp. 5464-5472, 2007.
- [33] E. Jerndal, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Investigation of Different NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles as Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 2, pp. 665-676, 2009.
- [34] M. Johansson, "Screening of oxygen-carrier particles based on iron-, manganese-, copper- and nickel oxides for use in chemical-looping technologies," Ph.D., Chalmers University of Technology, Göteborg, 2007.  
<http://www.entek.chalmers.se/~anly/co2/78MarcusThesis.pdf>. [Consulté le 3 mars 2009]
- [35] M. Johansson, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Investigation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for chemical-looping combustion," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 22, pp. 6978-6987, 2004.
- [36] M. Johansson, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Investigation of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with stabilized ZrO<sub>2</sub> for chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, no. 9 A, pp. 807-818, 2006.
- [37] M. Johansson, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Use of NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Particles in a 10 kW Chemical-Looping Combustor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 17, pp. 5911-5919, 2006.
- [38] J.-B. Lee, C.-S. Park, S.-I. Choi, Y.-W. Song, Y.-H. Kim, et H.-S. Yang, "Redox Characteristics of Various Kinds of Oxygen Carriers for Hydrogen Fueled Chemical-Looping Combustion," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 96-102, 2005.

- [39] H. Leion, "Use of Ores and Industrial Products As Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 4, pp. 2307-2315, 2009.
- [40] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, et T. Mattisson, "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. 9, pp. 1017-1026, 2008.
- [41] T. Mattisson, A. Jardnas, et A. Lyngfelt, "Reactivity of Some Metal Oxides Supported on Alumina with Alternating Methane and Oxygen Application for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 17, no. 3, pp. 643-651, 2003.
- [42] T. Mattisson, M. Johansson, et A. Lyngfelt, "Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles Application to Chemical-Looping Combustion," *Energy Fuels*, vol. 18, no. 3, pp. 628-637, 2004.
- [43] T. Mattisson, M. Johansson, et A. Lyngfelt, "The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Fuel*, vol. 85, no. 5-6, pp. 736-747, 2006.
- [44] T. Mattisson, H. Leion, et A. Lyngfelt, "Chemical-looping with oxygen uncoupling using CuO/ZrO<sub>2</sub> with petroleum coke " *Fuel*, vol. 88, no. 4, pp. 683-690, 2009.
- [45] T. Mattisson, A. Lyngfelt, et P. Cho, "The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO<sub>2</sub>," *Fuel*, vol. 80, no. 13, pp. 1953-1962, 2001.
- [46] T. Proll, K. Mayer, J. Bolhar-Nordenkamp, P. Kolbitsh, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et H. Hofbauer, "Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system," *Energy Procedia*, vol. 1, no. 1, pp. 27-34, 2009.
- [47] J. E. Readman, A. Olafsen, Y. Larring, et R. Blom, "La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3.2</sub> as a potential oxygen carrier in a chemical looping type reactor, an in-situ powder X-ray diffraction study," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 1931-1937, 2005.
- [48] S. Roux, A. Bensakhria, et G. Antonini, "Study and improvement of the regeneration of metallic oxides used as oxygen carriers for a new combustion process," *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 4, pp. 1-14, 2006.

- [49] A. Rubel, K. Liu, J. Neathery, et D. Taulbee, "Oxygen carriers for chemical looping combustion of solid fuels," *Fuel*, vol. 88, no. 5, pp. 876-884, 2008.
- [50] K. E. Sedor, M. M. Hossain, et H. I. de Lasa, "Reactivity and stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC)," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 11, pp. 2994-3007, 2008.
- [51] K. E. Sedor, M. M. Hossain, et H. I. de Lasa, "Reduction kinetics of a fluidizable nickel-alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 86, no. 3, pp. 323-334, 2008.
- [52] L. Shen, M. Zheng, J. Xiao, et R. Xiao, "A mechanistic investigation of a calcium-based oxygen carrier for chemical looping combustion," *Combustion and Flame*, vol. 154, no. 3, pp. 489-506, 2008.
- [53] S. R. Son et S. D. Kim, "Chemical-Looping Combustion with NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Thermobalance and Circulating Fluidized Bed Reactor with Double Loops," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 8, pp. 2689-2696, 2006.
- [54] K. S. Song, Y. S. Seo, H. K. Yoon, et S. J. Cho, "Characteristics of the NiO/hexaaluminate for chemical looping combustion," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, no. 3, pp. 471-475, 2003.
- [55] Q. Song, R. Xiao, Z. Deng, L. Shen, J. Xiao, et M. Zhang, "Effect of Temperature on Reduction of CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier in Chemical-Looping Combustion of Simulated Coal Gas in a Fluidized Bed Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, no. 21, pp. 8148-8159, 2008.
- [56] Q. Song, R. Xiao, Z. Deng, H. Zhang, L. Shen, J. Xiao, et M. Zhang, "Chemical-looping combustion of methane with CaSO<sub>4</sub> oxygen carrier in a fixed bed reactor " *Energy Conversion and Management*, vol. 49, no. 11, pp. 3178-3187, 2008.
- [57] J. Wolf, M. Anheden, et J. Yan, "Comparison of nickel- and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for CO<sub>2</sub> capture in power generation," *Fuel*, vol. 84, no. 7-8, pp. 993-1006, 2005.
- [58] Q. Zafar, A. Abad, T. Mattisson, et B. Gevert, "Reaction Kinetics of Freeze-Granulated NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 2, pp. 610-618, 2007.

- [59] Q. Zafar, T. Mattisson, et B. Gevert, "Redox Investigation of Some Oxides of Transition-State Metals Ni, Cu, Fe, and Mn Supported on SiO<sub>2</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 34-44, 2006.
- [60] G. Zhang, L.-m. Liu, D. Xu, C.-g. Zheng, G.-j. Liu, et L.-l. Jiang, "NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 36, no. 3, pp. 261-266, 2008.
- [61] H. Zhao, L. Liu, B. Wang, D. Xu, L. Jiang, et C. Zheng, "Sol-gel-derived NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carriers for chemical-looping combustion by coal char," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 898-905, 2008.
- [62] B. M. Corbella, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, et J. M. Palacios, "Characterization Study and Five-Cycle Tests in a Fixed-Bed Reactor of Titania-Supported Nickel Oxide as Oxygen Carriers for the Chemical-Looping Combustion of Methane," *Environmental Science & Technology*, vol. 39, no. 15, pp. 5796-5803, 2005.
- [63] B. M. Corbella, L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adanez, et J. M. Palacios, "The Performance in a Fixed Bed Reactor of Copper-Based Oxides on Titania as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion of Methane," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 2, pp. 433-441, 2005.
- [64] A. Lyngfelt, B. Leckner, et T. Mattisson, "A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; application of chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 56, no. 10, pp. 3101-3113, 2001.
- [65] M. Ryden, A. Lyngfelt, et T. Mattisson, "Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping Reforming in a Circulating Fluidized-Bed Reactor Using Ni-Based Oxygen Carriers," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 4, pp. 2585-2597, 2008.
- [66] S. Noorman, M. van Sint Annaland, et H. Kuipers, "Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 12, pp. 4212-4220, 2007.
- [67] N. Berguerand et A. Lyngfelt, "The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 169-179, 2008.

- [68] N. Berguerand et A. Lyngfelt, "Design and operation of a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuels – Testing with South African coal " *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2713-2726, 2008.
- [69] J. S. Dennis, S. A. Scott, et A. N. Hayhurst, "In situ gasification of coal using steam with chemical looping: a technique for isolating CO<sub>2</sub> from burning a solid fuel " *Journal of the Energy Institute*, vol. 79, no. 3, pp. 187-190, 2006.
- [70] H. Leion, E. Jerndal, B.-M. Steenari, S. Hermansson, M. Israelsson, E. Jansson, M. Johnsson, R. Thunberg, A. Vadenbo, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers," *Fuel*, vol. Article in Press - Uncorrected Proof, 2009.
- [71] H. Leion, A. Lyngfelt, et T. Mattisson, "Solid fuels in chemical-looping combustion using a NiO-based oxygen carrier," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. Article in Press, Corrected Proof, 2009.
- [72] H. Leion, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion " *Fuel*, vol. 86, no. 12-13, pp. 1947-1958, 2007.
- [73] H. Leion, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Solid fuels in chemical-looping combustion " *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 2, no. 2, pp. 180-193, 2008.
- [74] Q. Song, R. Xiao, Z. Deng, W. Zheng, L. Shen, et J. Xiao, "Multicycle Study on Chemical-Looping Combustion of Simulated Coal Gas with a CaSO<sub>4</sub> Oxygen Carrier in a Fluidized Bed Reactor," *Energy Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 3361-3672, 2008.
- [75] J. Wang et E. J. Anthony, "Clean combustion of solid fuels," *Applied Energy*, vol. 85, no. 2-3, pp. 73-79, 2008.
- [76] T. Weimer, R. Berger, C. Hawthorne, et J. C. Abanades, "Lime enhanced gasification of solid fuels: Examination of a process for simultaneous hydrogen production and CO<sub>2</sub> capture," *Fuel*, vol. 87, no. 8-9, pp. 1678-1686, 2008.
- [77] R. Xiao, Q. Song, M. Song, Z. Lu, S. Zhang, et L. Shen, "Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron ore-based oxygen carrier," *Combustion and Flame*, vol. 157, no. 6, pp. 1140-1153, 2010.

- [78] A. Abad, J. Adanez, F. Garcia-Labiano, L. F. De Diego, P. Gayan, et J. Celaya, "Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 1-2, pp. 533-549, 2007.
- [79] F. Garcia-Labiano, J. Adanez, L. F. De Diego, P. Gayan, et A. Abad, "Effect of Pressure on the Behavior of Copper-, Iron-, and Nickel-Based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion," *Energy & Fuels*, vol. 20, no. 1, pp. 26-33, 2006.
- [80] H.-J. Ryu, D.-H. Bae, et G.-T. Jin, "Effect of temperature on reduction reactivity of oxygen carrier particles in a fixed bed chemical-looping combustor " *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 20, no. 5, pp. 960-966, 2003.
- [81] R. J. S. Lewis, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary (14th Edition)*: John Wiley & Sons, 2002.
- [82] M. Johansson, T. Mattisson, M. Ryden, et A. Lyngfelt, "Carbon Capture via Chemical-Looping Combustion and Reforming," Rio de Janeiro, Rapport technique, 2006. [En ligne]. Disponible: <http://www.entek.chalmers.se/~anly/co2/60MarcusRio.pdf>. [Consulté le 27 octobre 2009].
- [83] H. Leion, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. Compendex, pp. 2307-2315, 2009.
- [84] H.-M. Gu, J.-H. Wu, J.-G. Hao, L. Shen, et J. Xiao, "Experiments on chemical looping combustion of coal in interconnected fluidized bed using hematite as oxygen carrier," *Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao/Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*, vol. 30, no. 17, pp. 51-56, 2010.
- [85] W. Xiang, X. Sun, S. Wang, W. Tian, X. Xu, Y. Xu, et Y. Xiao, "Investigation of coal fueled chemical looping combustion using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as oxygen carrier," in *20th International Conference on Fluidized Bed Combustion, May 18, 2009 - May 21, 2009, Xian, China*, 2009, pp. 527-532.
- [86] J. Adanez, A. Cuadrat, A. Abad, P. Gayan, L. F. D. Diego, et F. Garcia-Labiano, "Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. Compendex, pp. 1402-1413, 2010.

- [87] M. M. Azis, E. Jerndal, H. Leion, T. Mattisson, et A. Lyngfelt, "On the evaluation of synthetic and natural ilmenite using syngas as fuel in chemical-looping combustion (CLC)," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. Article in Press, Accepted Manuscript, 2010.
- [88] N. Berguerand et A. Lyngfelt, "Chemical-looping combustion of petroleum coke using ilmenite in a 10 kwth unit-high-temperature operation," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. Compendex, pp. 5257-5268, 2009.
- [89] N. Berguerand et A. Lyngfelt, "Operation in a 10kWth chemical-looping combustor for solid fuel-Testing with a Mexican petroleum coke," in *9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-9, November 16, 2008 - November 20, 2008, Washington DC, United states*, vol. 1, 2009, pp. 407-414. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.055>. [Consulté le 7 mars 2009]
- [90] S. K. Gupta, V. Rajakumar, et P. Grieveson, "Mechanism of reduction of ilmenite with coal," in *Fifth AusIMM Extractive Metallurgy Conference, Perth, Australia*, 1991, pp. 23-33.
- [91] P. Kolbitsch, J. Bolhar-Nordenkamp, T. Proll, et H. Hofbauer, "Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. Compendex, pp. 180-185, 2010.
- [92] H. Leion, A. Lyngfelt, M. Johansson, E. Jerndal, et T. Mattisson, "The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 86, no. Compendex, pp. 1017-1026, 2008.
- [93] T. Proll, K. Mayer, J. Bolhar-Nordenkamp, P. Kolbitsch, T. Mattisson, A. Lyngfelt, et H. Hofbauer, "Natural minerals as oxygen carriers for chemical looping combustion in a dual circulating fluidized bed system," in *9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-9, November 16, 2008 - November 20, 2008, Washington DC, United states*, vol. 1, 2009, pp. 27-34. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.006>. [Consulté le 12 mars 2009]
- [94] R. D. Bhogeswara et M. Rigaud, "Kinetics of the oxidation of ilmenite," *Oxidation of Metals*, vol. 9, no. 1, pp. 99-116, 1975.



- [95] K. Borowiec et T. Rosenqvist, "Phase relations and oxidation studies in the system iron-ferric oxide-titania at 700-1100°C," *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 10, no. 5, pp. 217-224, 1981.
- [96] R. A. Briggs et A. Sacco, "Mechanisms of ilmenite reduction and their impact on the design of effective reactor systems," *Resources of Near-Earth Space*, 1991.
- [97] R. A. Briggs et A. Sacco, "The oxidation of ilmenite and its relationship to the FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> phase diagram at 1073 and 1140 K " *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 24, no. 6, 1993.
- [98] R. Ciccariello, "Étude cinétique de réduction de l'ilménite synthétique et du minerai du Lac Allard par l'hydrogène.," Maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Montréal, 1979.
- [99] M. De Vries et I. Grey, "Influence of pressure on the kinetics of synthetic Ilmenite reduction in hydrogen " *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 37, no. 2, pp. 199-208, 2006.
- [100] M. De Vries, I. Grey, et J. D. Gerald, "Crystallographic Control in Ilmenite Reduction," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 38, no. 2, pp. 267-277, 2007.
- [101] G. Flamant, "Mechanisms of reducing natural ilmenite with methane in a fluidized-bed reactor," *Powder Technology*, vol. 51, no. 3, pp. 251-260, 1987.
- [102] I. Grey, D. G. Jones, et A. F. Reid, "Reaction sequences in the reduction of ilmenite: 1 - Introduction," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 82, no. 802, pp. 151-152, 1973.
- [103] I. Grey, K. McDonald, M. Fisher-White, et M. de Vries, "Hydrogen reduction of preoxidised ilmenite in fluidised bed and packed bed reactors " *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 116, no. 4, pp. 209-216, 2007.
- [104] S. K. Gupta, V. Rajakumar, et P. Grieveson, "Phase transformations during heating of Ilmenite concentrates," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 22, no. 5, pp. 711-716, 1991.
- [105] M. K. Hussein et S. Z. El-Tawil, "Solid state reduction of Egyptian black sand ilmenite with hydrogen," *Indian Journal of Technology*, vol. 5, no. 3, pp. 97-100, 1967.

- [106] S. Itoh et A. Kikuchi, "Reduction kinetics of natural ilmenite ore with carbon monoxide," *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 64, no. 10, pp. 919-925, 2000.
- [107] S. Itoh, S. Sato, J. Ono, H. Okada, et T. Nagasaka, "Feasibility study of the new rutile extraction process from natural ilmenite ore based on the oxidation reaction," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 37, no. 6, pp. 979-985, 2006.
- [108] M. Jablonski et A. Przepiera, "Estimation of Kinetic Parameters of Thermal Oxidation of Ilmenite " *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 66, no. 2, pp. 617-622, 2001.
- [109] D. G. Jones, "Photomicrographic investigation of the reduction of ilmenite.," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 26, no. 2, pp. 235-245, 1973.
- [110] D. G. Jones, "Reaction sequences in the reduction of ilmenites: 2 - Gaseous reduction by carbon monoxide," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 82, no. 805, pp. 186-192, 1973.
- [111] C. S. Kucukkaragoz et R. H. Eric, "Solid state reduction of a natural ilmenite," *Minerals Engineering*, vol. 19, no. 3, pp. 334-337, 2006.
- [112] C. Li et B. Liang, "Study on the mechanochemical oxidation of ilmenite " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 459, no. 1-2, pp. 354-361, 2008.
- [113] C. Li, B. Liang, H. Song, J.-q. Xu, et X.-q. Wang, "Preparation of porous rutile titania from ilmenite by mechanical activation and subsequent sulfuric acid leaching " *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 115, no. 3, pp. 293-300, 2008.
- [114] A. Luckos et P. den Hoed, "Fluidization and Flow Regimes of Titaniferous Solids," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 18, pp. 5645-5652, 2004.
- [115] J. Nell, "An overview of the phase-chemistry involved in the production of high-titanium slag from ilmenite feedstock," *Heavy Minerals*, pp. 137-145, 1999.

- [116] J. Nell et P. Den Hoed, "Separation of chromium oxides from ilmenite by roasting and increasing the magnetic susceptibility of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$  (ilmenite) solid solutions," *Heavy Minerals*, pp. 75-78, 1997.
- [117] O. Ostrovski et G. Zhang, "Reduction of titania and ilmenite by methane-containing gas," in *EPD Congress, Warrendale*, 2001, pp. 89-103.  
<http://www.scopus.com/scopus/record/display.url?eid=2-s2.0-0035780715&view=basic&origin=inward&txGid=rziZWz7e7QTYs0477e1fwqm%3a2>.  
 [Consulté le 25 mars 2009]
- [118] A. Rouanet, G. Peraudeau, M. Rivot, et F. Sibieude, "Experimental Study on the Reduction by Methane of Non-Porous Synthetic Ilmenite," *Revue internationale des hautes temperatures et des refractaires*, vol. 23, no. 2, pp. 87-98, 1986.
- [119] P. A. Schroeder, R. J. Pruett, et N. D. Melear, "Crystal-chemical changes in an oxidative weathering front in a Georgia kaolin deposit," *Clays and Clay Minerals*, vol. 52, no. 2, pp. 211-220, 2004.
- [120] B. D. Sparks et R. H. T. Wong, "Selective spherical agglomeration of ilmenite concentrates," *Canadian Metallurgical Bulletin*, vol. 66, no. 729, pp. 73-77, 1973.
- [121] S. Tan, T. Ors, M. K. Aydinol, T. Ozturk, et I. Karakaya, "Synthesis of FeTi from mixed oxide precursors " *Journal of Alloys and Compounds*, vol. Article in Press, Corrected Proof, 2009.
- [122] J. C. Waerenborgh, J. Figueiras, A. Mateus, et M. Goncalves, "Nature and mechanism of ilmenite alteration: a Mossbauer and X-ray diffraction study of oxidized ilmenite from the Beja-Acebuches Ophiolite Complex (SE Portugal) " *Mineralogical Magazine*, vol. 66, no. 3, pp. 421-430, 2002.
- [123] Y. Wang et Z. Yuan, "Reductive kinetics of the reaction between a natural ilmenite and carbon " *International Journal of Mineral Processing*, vol. 81, no. 3, pp. 133-140, 2006.
- [124] Y. Wang, Z. Yuan, Z. Guo, Q. Tan, Z. Li, et W. Jiang, "Reduction mechanism of natural ilmenite with graphite," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 18, no. 4, pp. 962-968, 2008.

- [125] Y. Wang, Z. Yuan, H. Matsuura, et F. Tsukihashi, "Reduction extraction kinetics of titania and iron from an Ilmenite by H<sub>2</sub>-Ar mixture," *ISIJ International*, vol. 49, no. 2, pp. 164-170, 2009.
- [126] N. J. Welham et J. S. Williams, "Carbothermic reduction of Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) and rutile (TiO<sub>2</sub>) " *MEtallurgical and Materials Transactions B*, vol. 30, no. 6, pp. 1075-1081, 1999.
- [127] Z. Yuan, Y. Pan, E. Zhou, C. Xu, et S. Li, "Comprehensive Utilization of Complex Titania Ore," *International Journal of Iron and Steel Research*, vol. 14, no. 1, pp. 1-6, 2007.
- [128] Z. Yuan, X. Wang, C. Xu, W. Li, et M. Kwauk, "A new process for comprehensive utilization of complex titania ore " *Minerals Engineering*, vol. 19, no. 9, pp. 975-978, 2006.
- [129] G. Zhang et O. Ostrovski, "Reduction of ilmenite concentrates by methane containing gas, Part II: Effect of preoxidation and sintering," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 40, no. 4, pp. 489-498, 2001.
- [130] G. Zhang et O. Ostrovski, "Effect of preoxidation and sintering on properties of ilmenite concentrates," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 64, no. 4, pp. 201-218, 2002.
- [131] Y. Zhao et F. Shadman, "Reduction of Ilmenite with Hydrogen," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 30, no. 9, pp. 2080-2087, 1991.
- [132] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, et M. C. Nichols, "Handbook of Mineralogy," 2003. Disponible: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/monteponite.pdf>. [Consulté le 3 mars 2010].
- [133] K. Okuyama, "Sintering," in *Powder Technology Handbook*, H. Masuda, K. Higashitani, et H. Yoshida, Éd., Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [134] F. Garcia-Labiano, L. F. De Diego, J. Adanez, A. Abad, et P. Gayan, "Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system," *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 3, pp. 851-862, 2005.

- [135] D. W. Green et R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition)*: McGraw-Hill, 2008.
- [136] F. Lemoisson et L. Froyen, "Understanding and improving powder metallurgical processes," in *Fundamentals of metallurgy*, S. Seetharaman, Éd., Boca Raton: Woodhead Publishing Limited, 2005, pp. 471-502.
- [137] R. Turton, G. Tardos, et B. J. Ennis, "Fluidized Bed Coating and Granulation," in *Fluidization, Solids Handling, and Processing*, W.-C. Yang, Éd.: William Andrew Publishing/Noyes, 1998, pp. 418-420.
- [138] G. Eriksson et K. Hack, "ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 21, no. 6, pp. 1013-1023, 1990.
- [139] M. Tournier, *Chimie: Métaux et non-métaux*, Montréal, 1986.
- [140] J.-X. Morin et C. Beal, "Combustion installation with CO<sub>2</sub> recovery, 2004. Disponible.
- [141] N. N. Greenwood et A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements (2nd Edition)*: Elsevier, 2002.
- [142] P. Patnaik, *Handbook of Inorganic Chemicals*: McGraw-Hill, 2003.
- [143] A. Shekari, G.-S. Patience, et R. E. Bockrath, "Effect of feed nozzle configuration on n-butane to maleic anhydride yield: From lab scale to commercial," *Applied Catalysis A: General*, vol. 376, no. 1, pp. 83-90, 2010.
- [144] G.-S. Patience, R. E. Bockrath, J. D. Sullivan, et H. S. Horowitz, "Pressure calcination of VPO catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, no. 13, pp. 4374-4381, 2007.
- [145] G.-S. Patience et M.-J. Lorences, "VPO transient oxidation kinetics," *Industrial Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 4, pp. 1-18, 2006.

- [146] R. J. S. Lewis, *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*: John Wiley & Sons, 2004.
- [147] D. Woodyard, *Pounder's Marine Diesel Engines and Gas Turbines*: Elsevier, 2009.
- [148] N. W. Greenwood et A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*: Elsevier, 1997.
- [149] M. M. Hossain, "Fluidized bed chemical-looping combustion: Development of a bimetallic oxygen carrier and kinetic modeling," Ph. D., The University of Western Ontario, 2007.  
<http://proquest.umi.com/pqdweb?index=3&did=1481669671&SrchMode=2&sid=3&Fmt=2&VInst=PROD&VType=PQD&RQT=309&VName=PQD&TS=1236373899&clientId=43390>. [Consulté le 13 mars 2009]
- [150] H. Tian, K. Chaudhari, T. Simonyi, J. Poston, T. Liu, T. Sanders, G. Veser, et R. Siriwardane, "Chemical-looping Combustion of Coal-derived Synthesis Gas Over Copper Oxide Oxygen Carriers," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 3744-3755, 2008.
- [151] A. Martinez-Arias, D. Gamarra, M. Fernandez-Garcia, X. Q. Wang, J. C. Hanson, et J. A. Rodriguez, "Comparative study on redox properties of nanosized CeO<sub>2</sub> and CuO/CeO<sub>2</sub> under CO/O<sub>2</sub>," *Journal of Catalysis*, vol. 240, no. 1, pp. 1-7, 2006.
- [152] P. H. Bolt, F. H. P. M. Habraken, et J. W. Geus, "Formation of Nickel, Cobalt, Copper, and Iron Aluminates from alpha- and gamma-Alumina-Supported Oxides: A Comparative Study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 135, no. 1, pp. 59-69, 1998.
- [153] M. Lamarino, P. Ammendola, R. Chirone, R. Pirone, G. Ruoppolo, et G. Russo, "Nonpremixed Catalytic Combustion of Methane in a Fluidized Bed Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 3, pp. 1009-1013, 2006.
- [154] L. F. De Diego, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, J. Celaya, J. M. Palacios, et J. Adanez, "Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier," *Fuel*, vol. 86, no. 7-8, pp. 1036-1045, 2007.
- [155] F. Garcia-Labiano, L. F. De Diego, J. Adanez, A. Abad, et P. Gayan, "Reduction and Oxidation Kinetics of a Copper-Based Oxygen Carrier Prepared by Impregnation for Chemical-Looping Combustion," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, no. 26, pp. 8168-8177, 2004.

- [156] F. Garcia-Labiano, P. Gayan, J. Adanez, L. F. de Diego, et C. Forero, R., "Solid Waste Management of a Chemical-Looping Combustion Plant using Cu-Based Oxygen Carriers," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 16, pp. 5882-5887, 2007.
- [157] S. R. Son, K. S. Go, et S. D. Kim, "Thermogravimetric Analysis of Copper Oxide for Chemical-Looping Hydrogen Generation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 48, no. 1, pp. 380-387, 2009.
- [158] H. Arastoopour, C. S. Huang, et S. A. Weil, "Fluidization behavior of particles under agglomerating conditions " *Chemical Engineering Science*, vol. 43, no. 11, pp. 3063-3075, 1988.
- [159] C. Y. Wen et Y. H. Yu, "Mechanics of fluidization," in *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, vol. 62, Ed.<sup>^</sup>Eds., ed., 1966, pp. 100-111.

## ANNEXE 1 – Calculs d'équilibre thermodynamique de réduction des porteurs d'oxygène sélectionnés

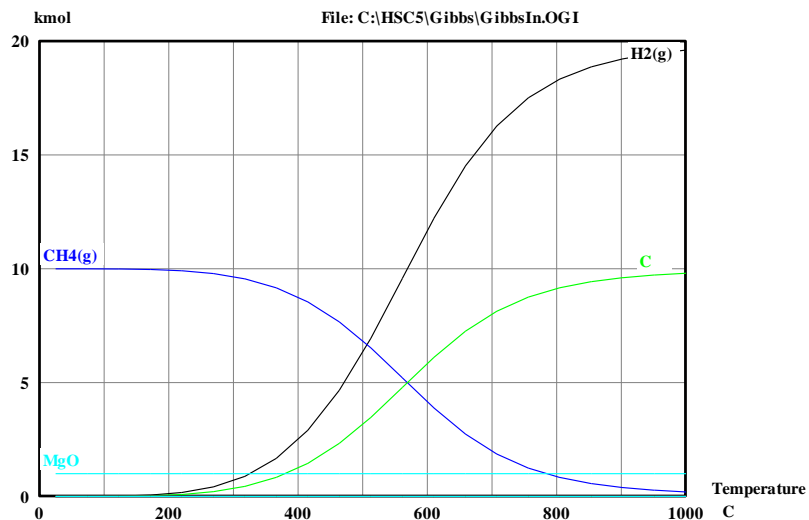


Figure A1.1 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de  $\text{CH}_4$  et 1 kmol  $\text{MgO}$  de 25 à 1 000°C

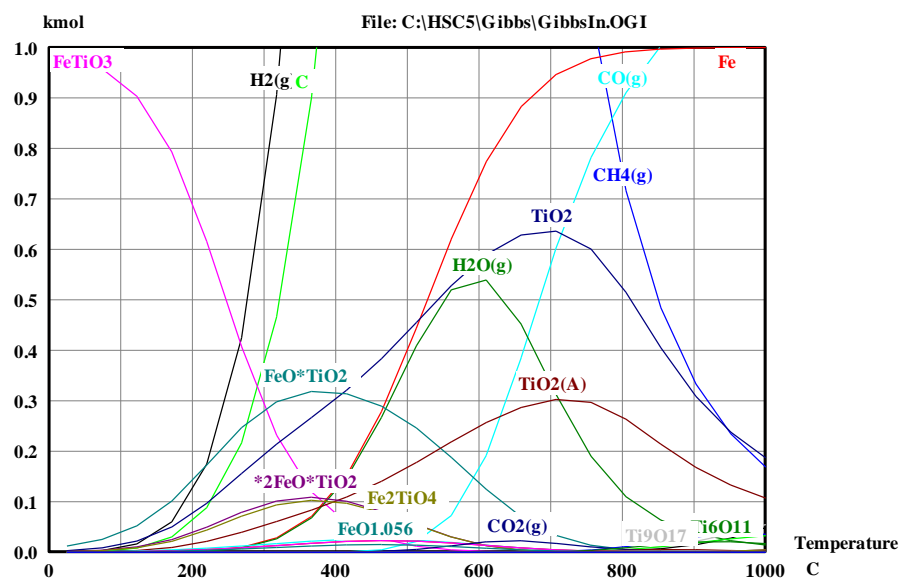


Figure A1.2 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de  $\text{CH}_4$  et 1 kmol  $\text{FeTiO}_3$  de 25 à 1 000°C



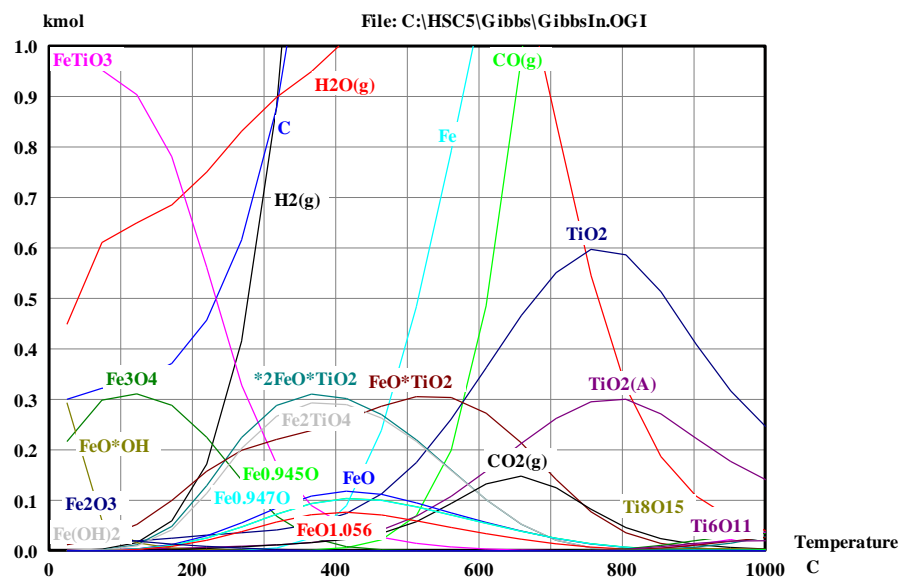


Figure A1.3 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de  $\text{CH}_4$  et 1 kmol  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  de 25 à 1 000°C

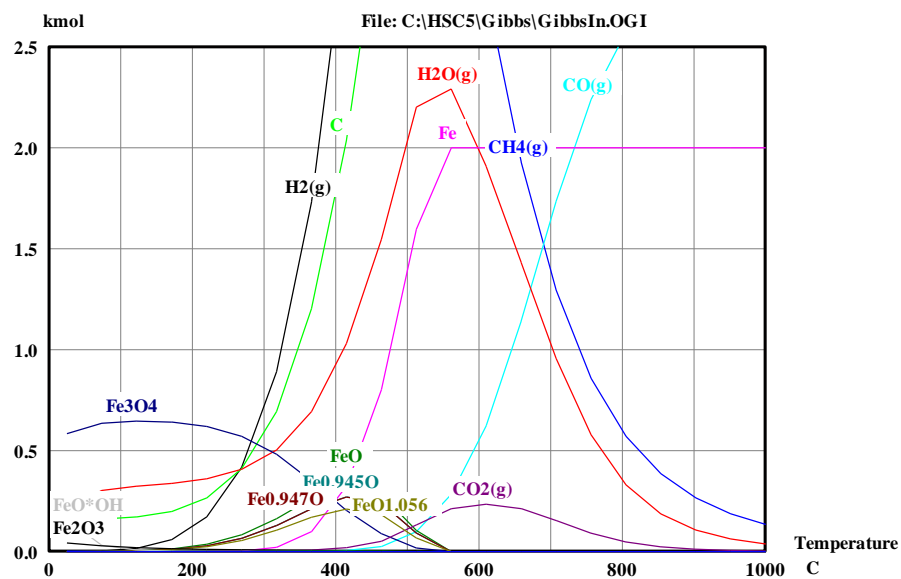


Figure A1.4 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de  $\text{CH}_4$  et 1 kmol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 25 à 1 000°C

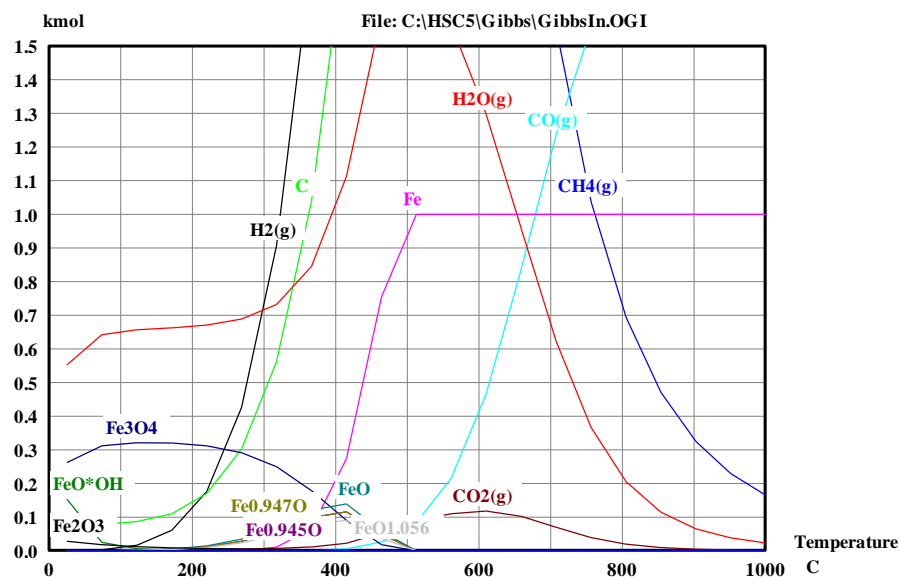


Figure A1.5 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de  $\text{CH}_4$  et 1 kmol  $\text{FeO}(\text{OH})$  de 25 à 1 000°C

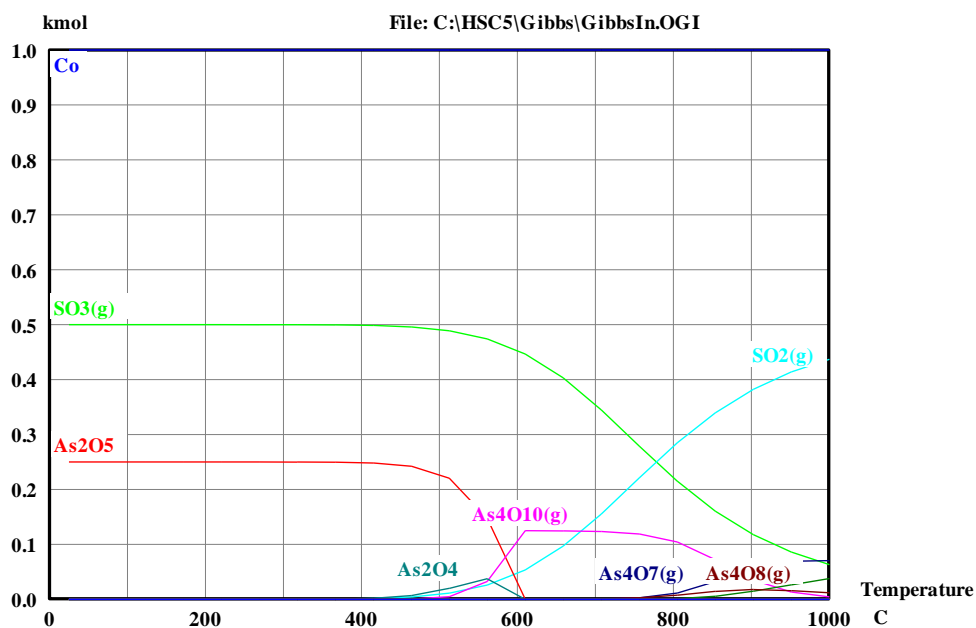


Figure A1.6 : Équilibre thermodynamique lors de l'oxydation d'un mélange équimolaire de  $\text{CoS}$  et  $\text{CoAs}$  en présence d'un excès d'oxygène de 25 à 1 000°C

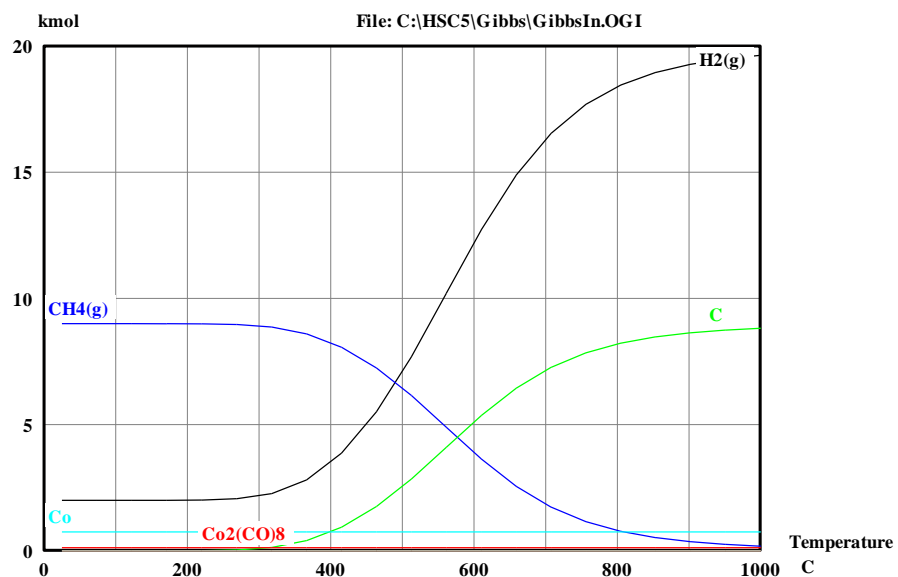


Figure A1.7 : Équilibre thermodynamique du système formé par 10 kmol de  $\text{CH}_4$  et 1 kmol  $\text{CoO}$  de 25 à 1 000 °C

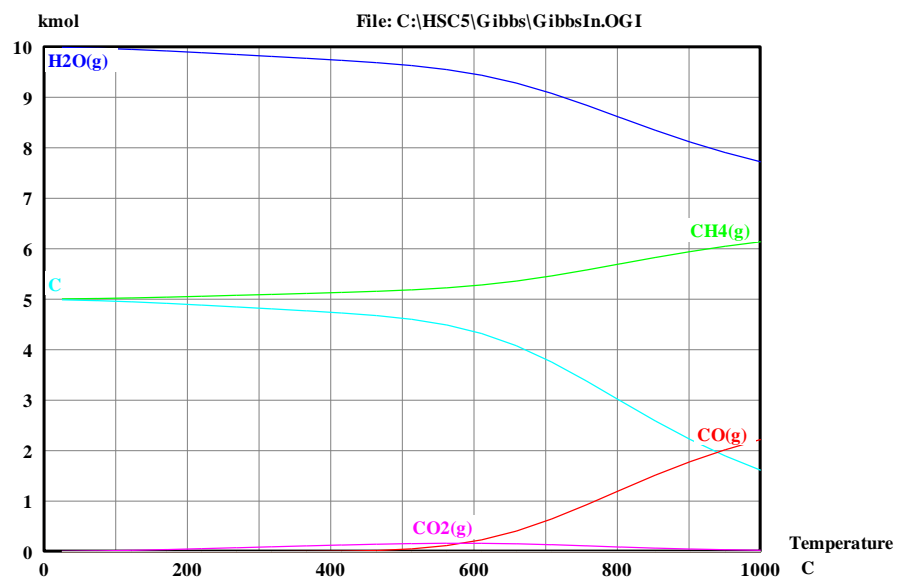


Figure A1.8 : Équilibre thermodynamique du système équimolaire  $\text{CH}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  de 25 à 1 000 °C

## ANNEXE 2 – Résultats bruts des essais de pré-oxydation de l'ilménite sur thermobalance

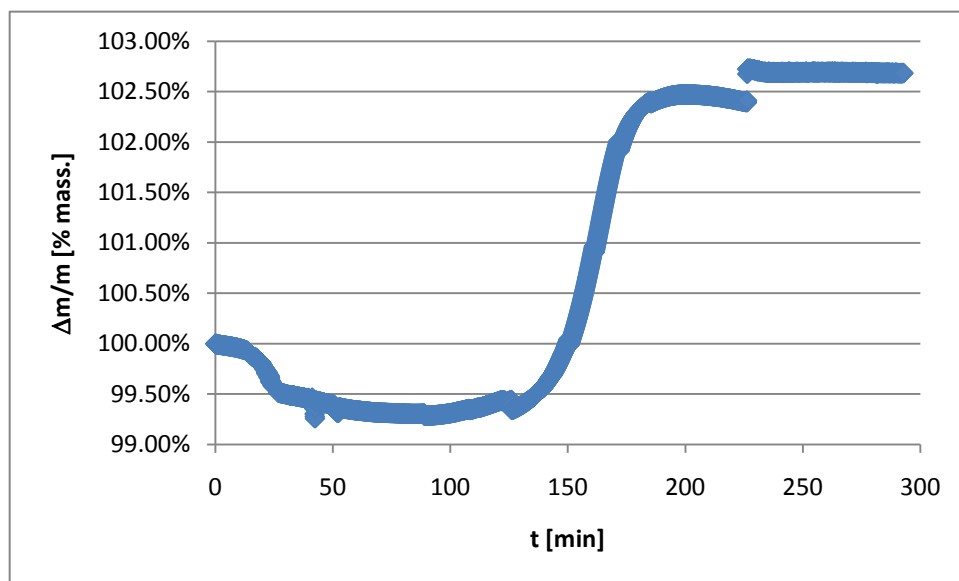


Figure A2.1 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 1 h

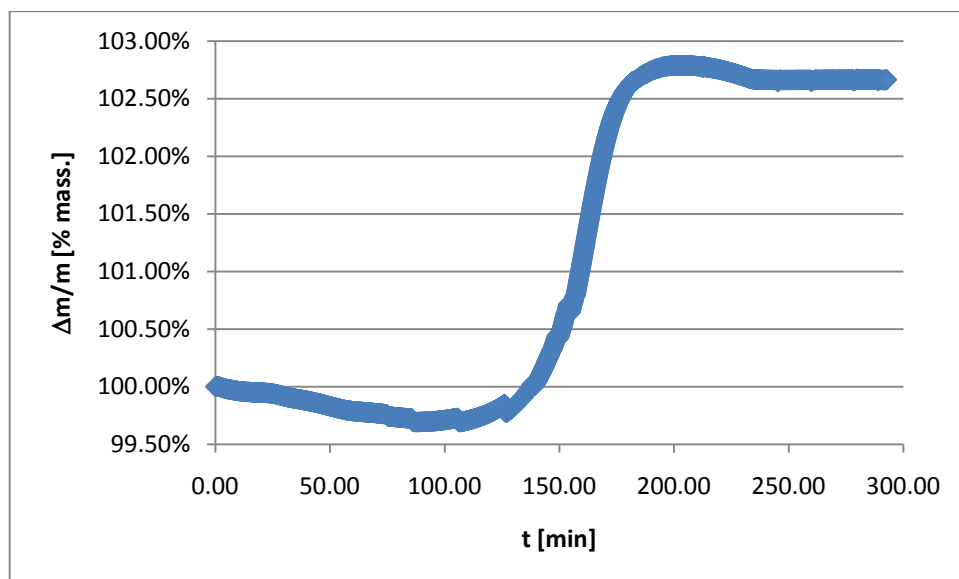


Figure A2.2 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 1 h (duplicata)

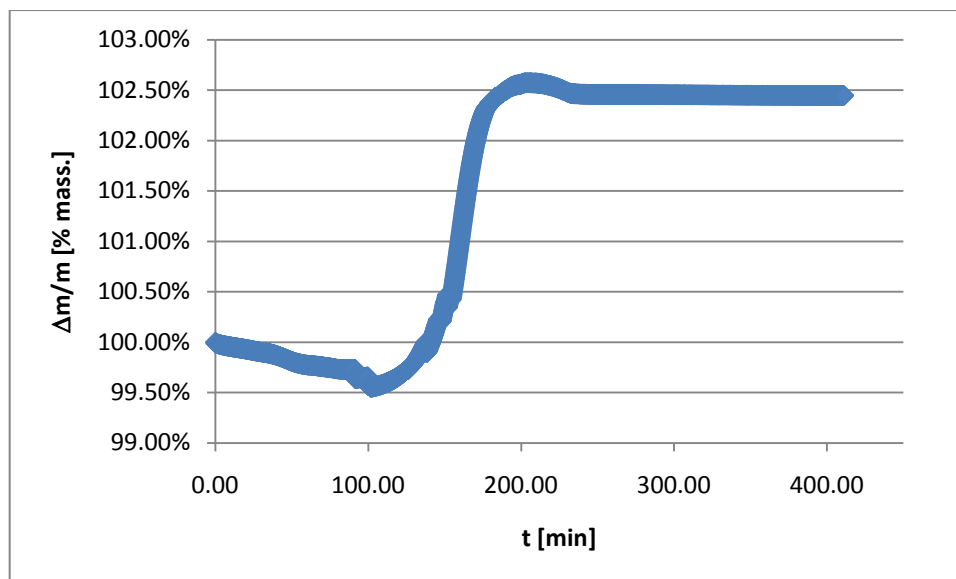


Figure A2.3 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 200°C et isotherme de 3 h

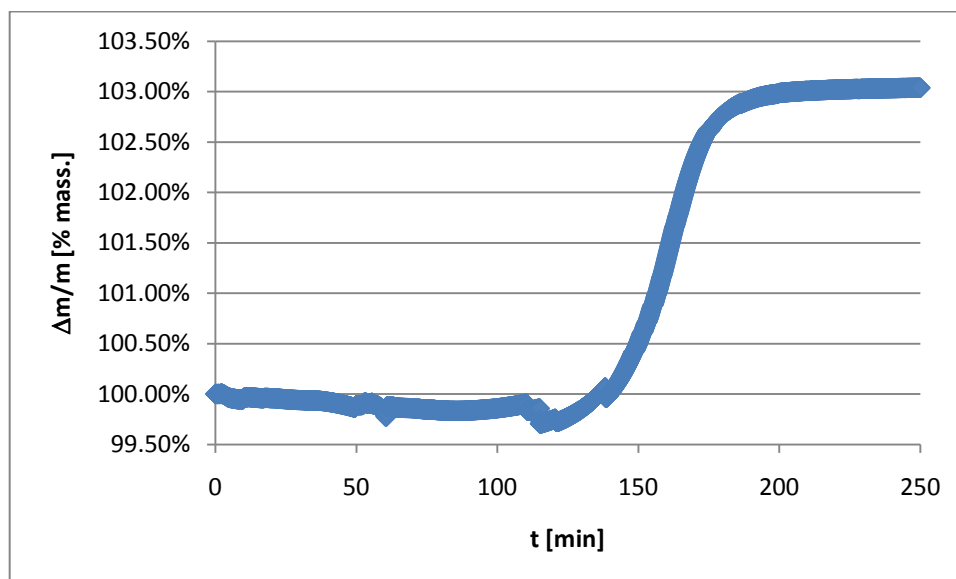


Figure A2.4 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 000°C et isotherme de 1 h

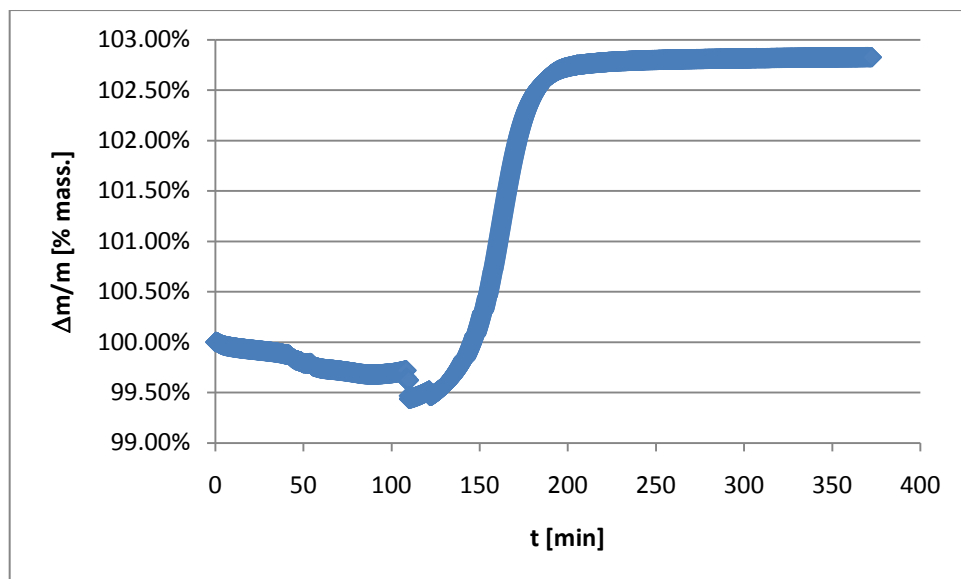


Figure A2.5 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 000°C et isotherme de 3 h

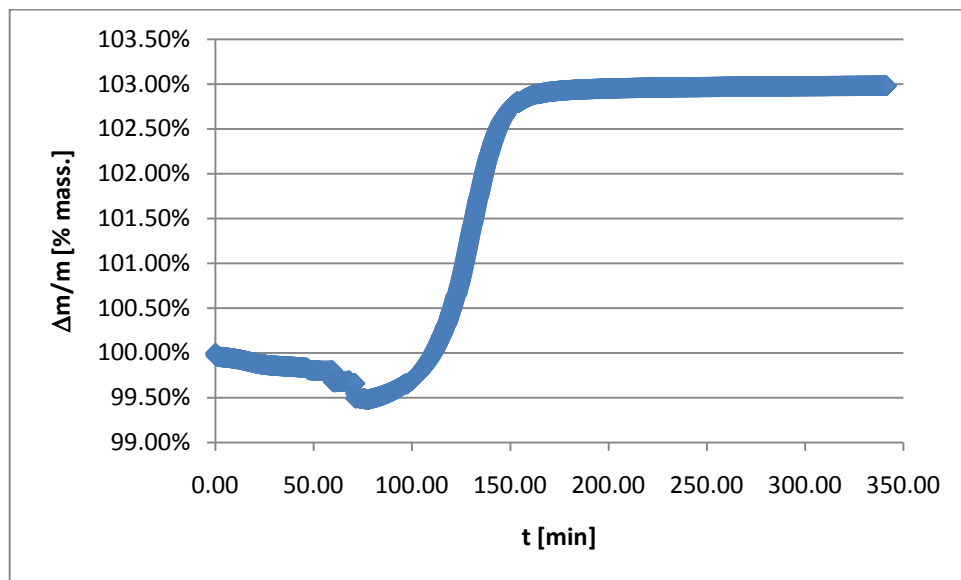


Figure A2.6 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 1 000°C et isotherme de 3 h (duplicata)

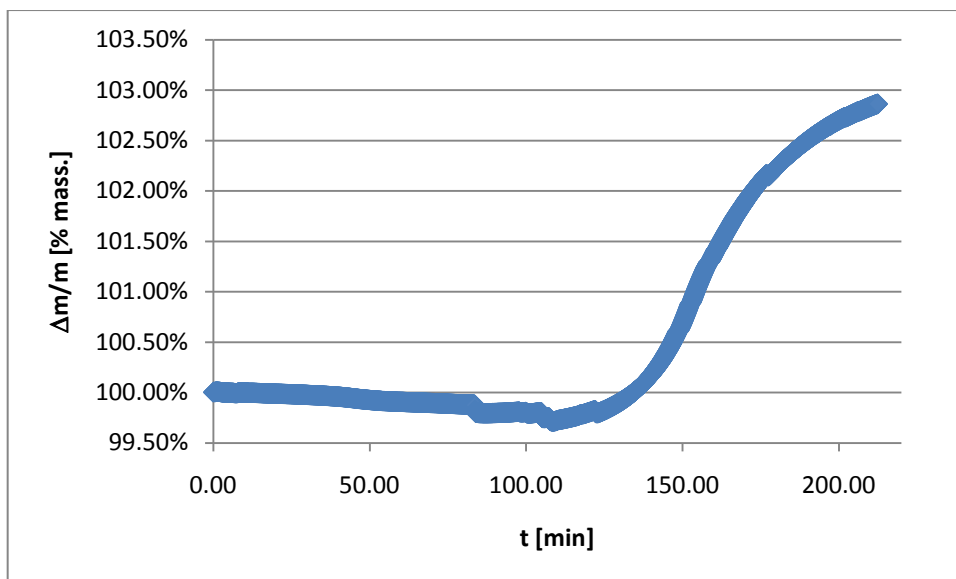


Figure A2.7 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

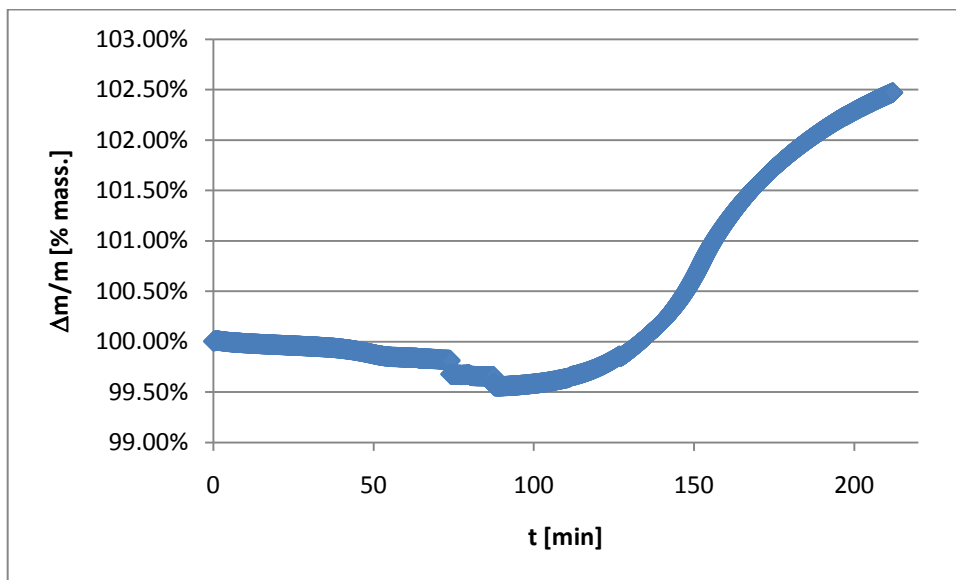


Figure A2.8 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h (duplicata)

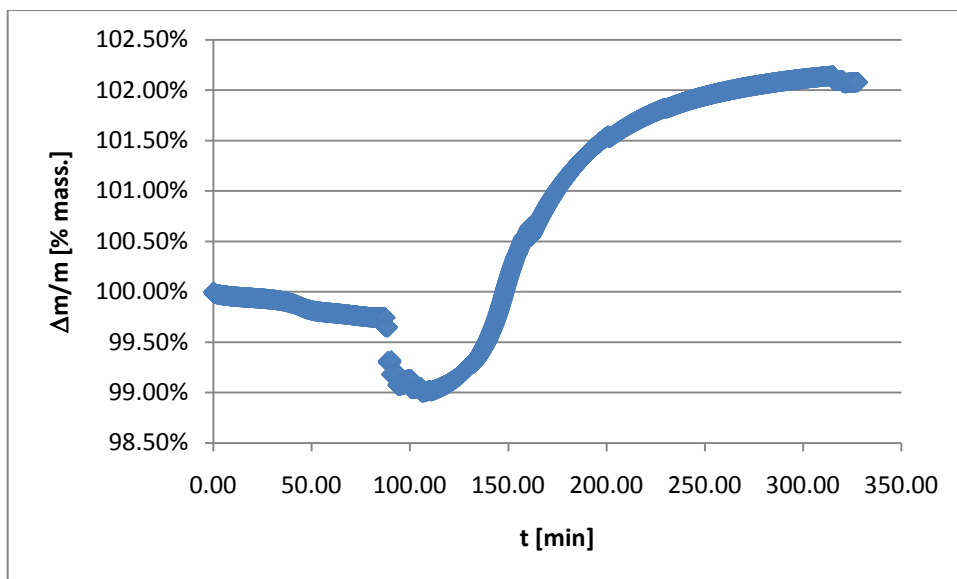


Figure A2.9 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 3 h

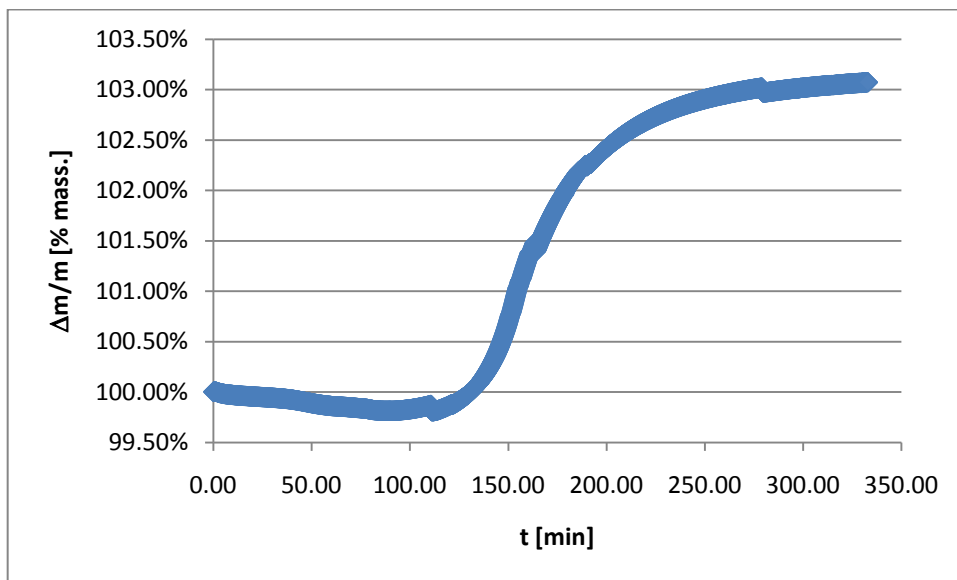


Figure A2.10 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5C/min jusqu'à 800C et isotherme de 3 h (duplicata)



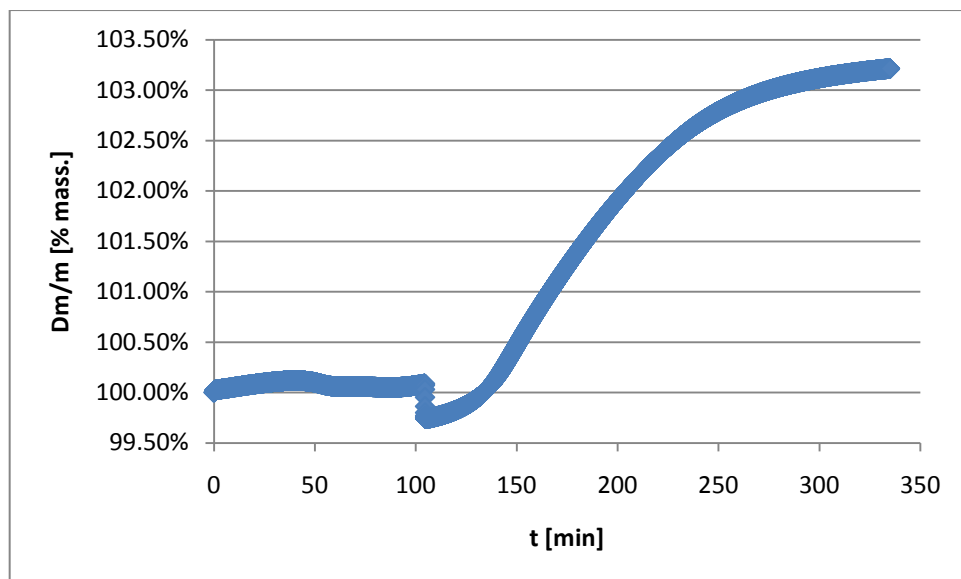


Figure A2.11 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 5°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 3 h

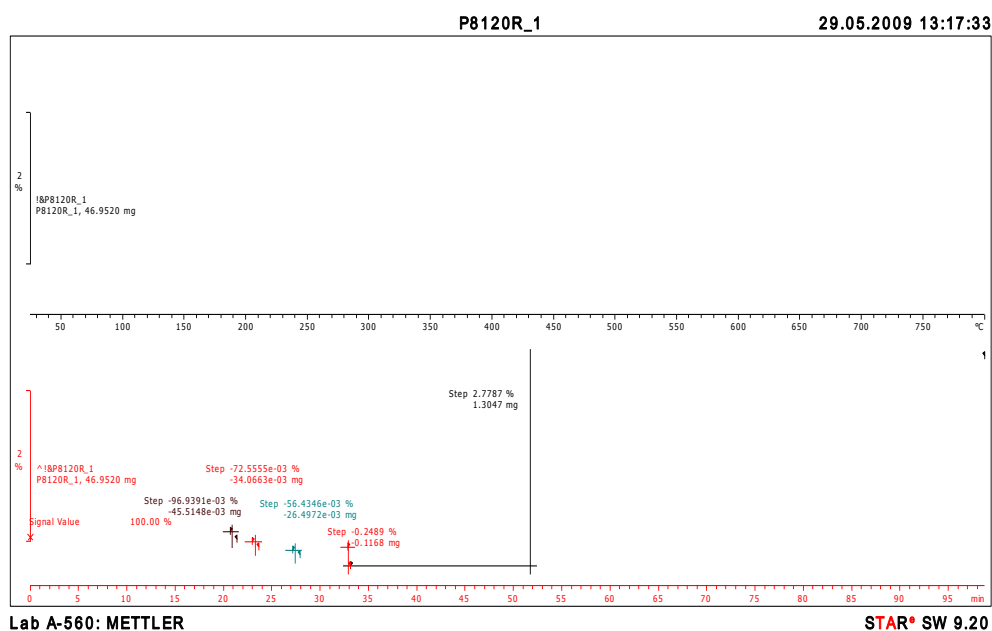


Figure A2.12 : Pré-oxydation d'ilménite secondaire à un taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

### Pré-oxydation de l'ilménite secondaire dilué avec de la silice

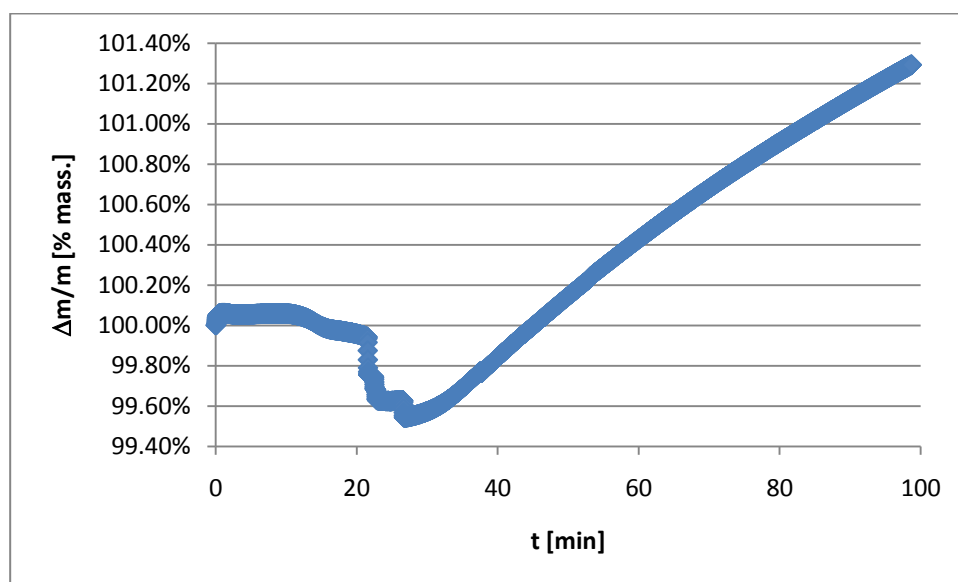


Figure A2.13 : Pré-oxydation sur thermobalance d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 5% de SiO<sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

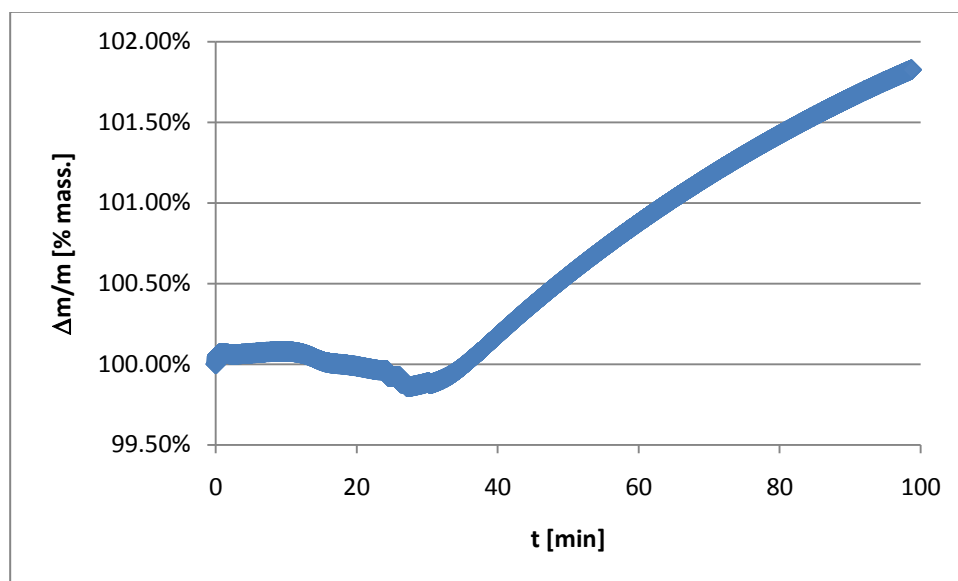


Figure A2.14 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 10% de SiO<sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

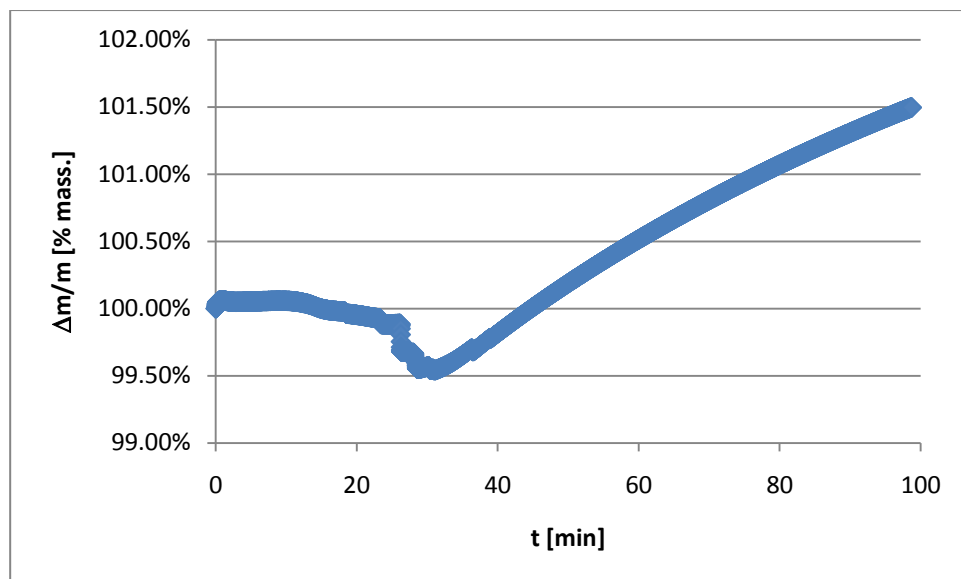


Figure A2.15 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 15% de SiO<sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

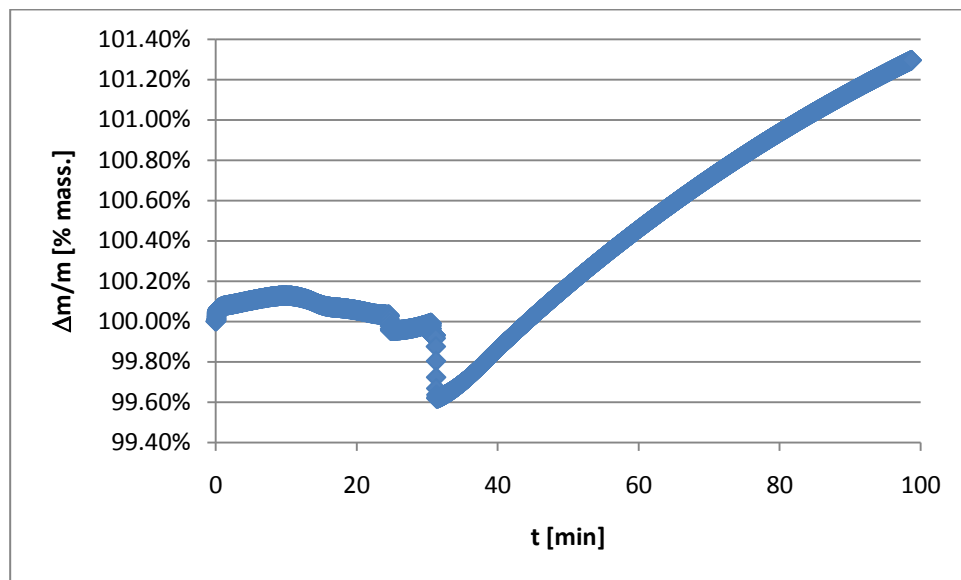


Figure A2.16 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 20% de SiO<sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

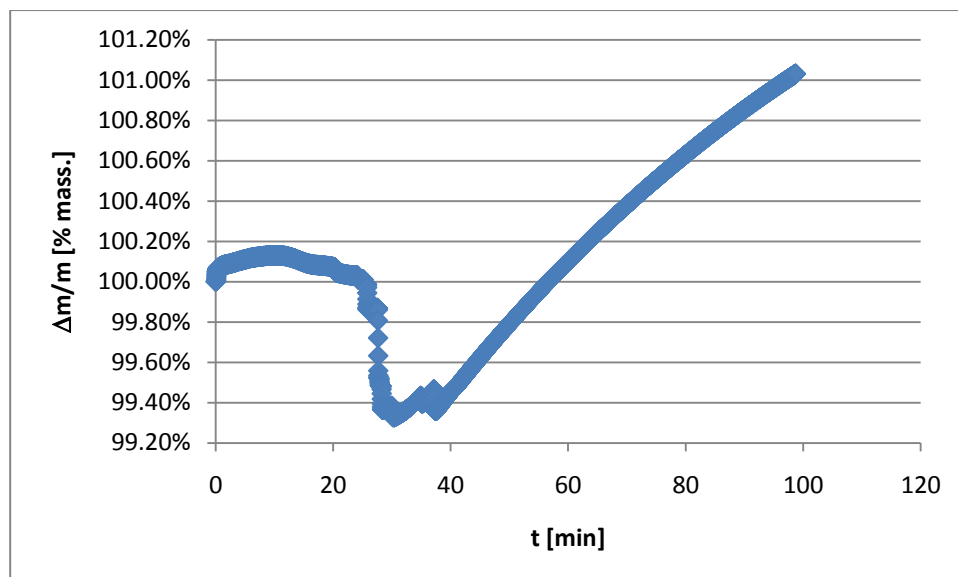


Figure A2.17 : Pré-oxydation d'un échantillon d'ilménite secondaire dilué avec 25% de SiO<sub>2</sub> – Taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

## ANNEXE 3 – Détermination de la vitesse de fluidisation de l'ilménite et de la pyrolusite

Les calculs de vitesse minimale de fluidisation pour divers minéraux sont obtenus en considérant la corrélation de Wen et Yu (1966). Celle-ci permet le calcul de ces valeurs en considérant les équations suivantes :

1<sup>er</sup> cas : Petites particules ( $Re_{p, mf} < 20$ )

$$U_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_p - \rho_g)g}{1650\mu}$$

2<sup>e</sup> cas : Grosses particules ( $Re_{p, mf} > 1000$ )

$$U_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_p - \rho_g)g}{24,5\mu}$$

Ainsi, en considérant la fluidisation dans l'argon pur (les gaz réactifs contenant des concentrations élevées en argon, ce choix s'avère justifié), et en considérant la relation polynomiale suivante pour l'estimation de la viscosité de l'argon :

$$\eta_{Ar} = A + BT + CT^2$$

avec  $A = 44.997 \mu P$ ,  $B = 6.3892E-1 \mu P/K$  et  $C = -1.2455E-4 \mu P/K^2$ , il ne reste plus qu'à déterminer la densité du gaz pour l'estimation de la vitesse minimale de fluidisation. À cette fin, nous avons posés l'hypothèse du gaz parfait.

En considérant les diamètres moyens des particules de chacun des minéraux d'intérêts (moyenne pondérée en fonction des fractions volumiques de chacune des granulométries intermédiaires), on obtient les valeurs de vitesses minimales de fluidisation présentées dans le tableau suivant :

Tableau A3.1 : Vitesses minimales de fluidisation de quelques minéraux

Minéraux	$D_p$ [ $\mu m$ ]	$\rho_p$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$Re_{p, mf}$	$U_{mf}$ [m/s]
Pyrolusite	209	3 329	0,63	0,039
Ilménite	200	4 740	0,81	0,050

## ANNEXE 4 – Résultats bruts des essais de pré-oxydation sur lit fixe horizontal

Tableau A4.1 : Résultats bruts des essais de pré-oxydation de l'ilménite sur lit fixe horizontal

Essais	Ilménite	T <sub>consigne</sub> (°C)	$\Delta t_{\text{isotherme}}$ (h)	Humidité (% mol)	u <sub>air</sub> (m/s)	Agglomération
0	Secondaire	800	1	0	0.0041	oui
1	Secondaire	800	1	0	0.0041	oui
2	Secondaire	800	1	4.2	0.0060	oui
3	Secondaire	800	1	2.03	0.0042	oui
4	Secondaire	800	1	7.26	0.0042	oui
5	Altéré	1000	0	16.25	0.0042	non
6	Altéré	800	1	17.87	0.0042	non
7	Altéré	800	1	0	0.0042	non
8	Secondaire	800	1	19.61	0.0042	oui
9	Secondaire	1200	3	0	0.0042	oui

## ANNEXE 5 – Micrographies des échantillons d'ilménite pré-oxydés et réduits

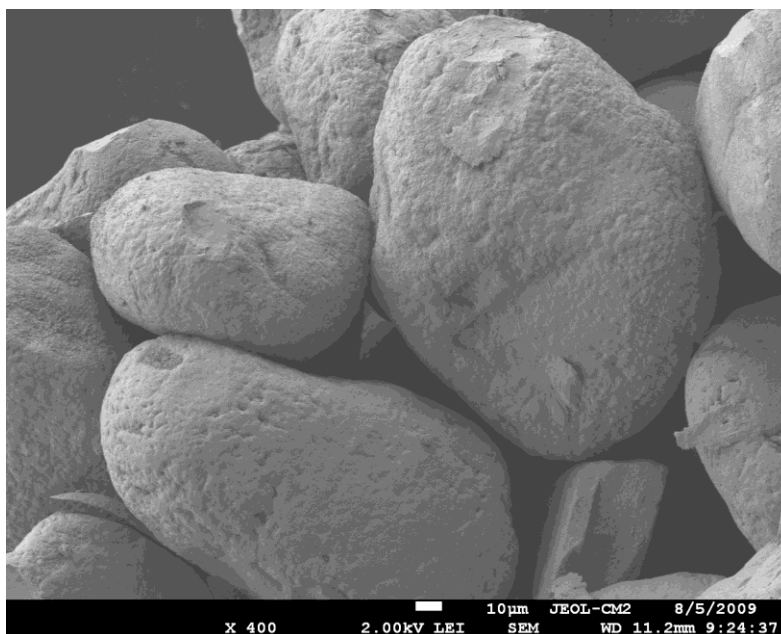


Figure A5.1 : Agrandissement de 400X d'un agglomérat d'ilménite secondaire après pré-oxydation à 800°C avec isotherme de 1 h

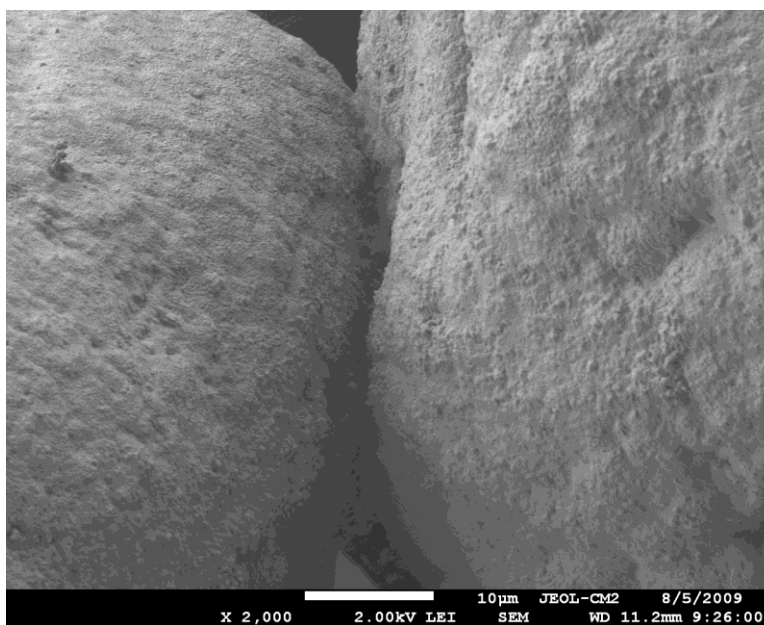


Figure A5.2 : Agrandissement de 2 000X du point de contact d'un agglomérat d'ilménite secondaire après pré-oxydation à 800°C avec isotherme de 1 h

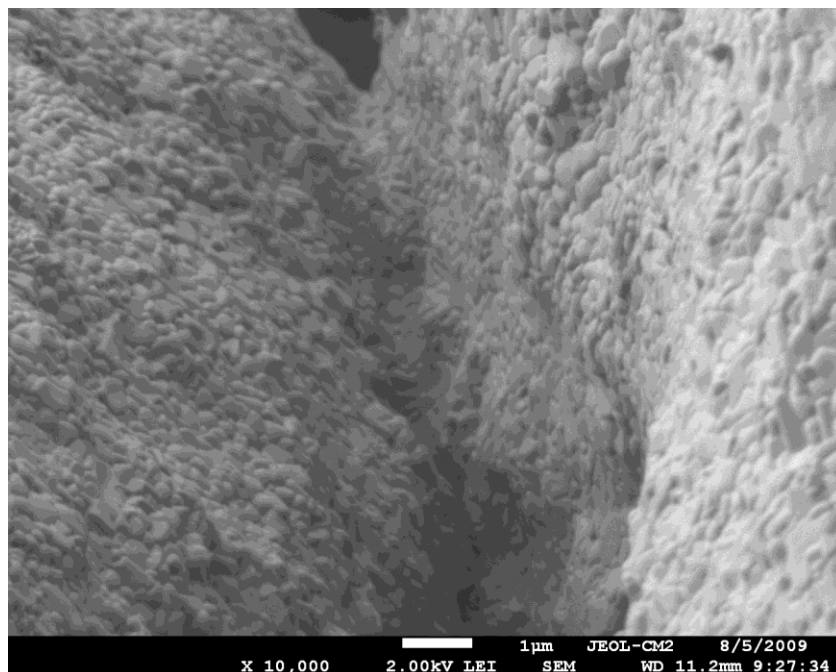


Figure A5.3 : Agrandissement de 10 000X du point de contact d'un agglomérat d'ilménite secondaire après pré-oxydation à 800°C avec isotherme de 1 h

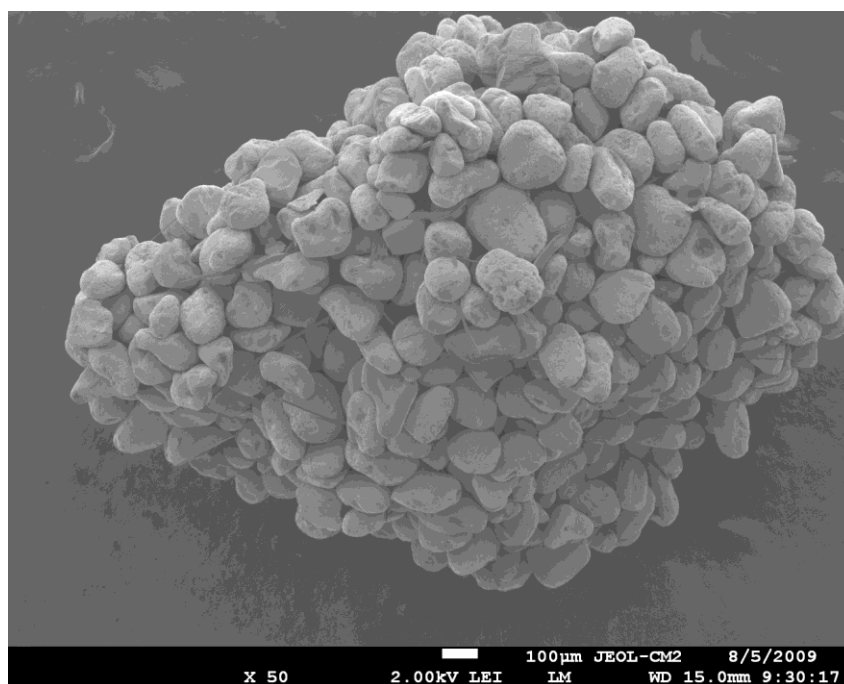


Figure A5.4 : Vue d'ensemble d'un échantillon d'ilménite secondaire aggloméré après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C



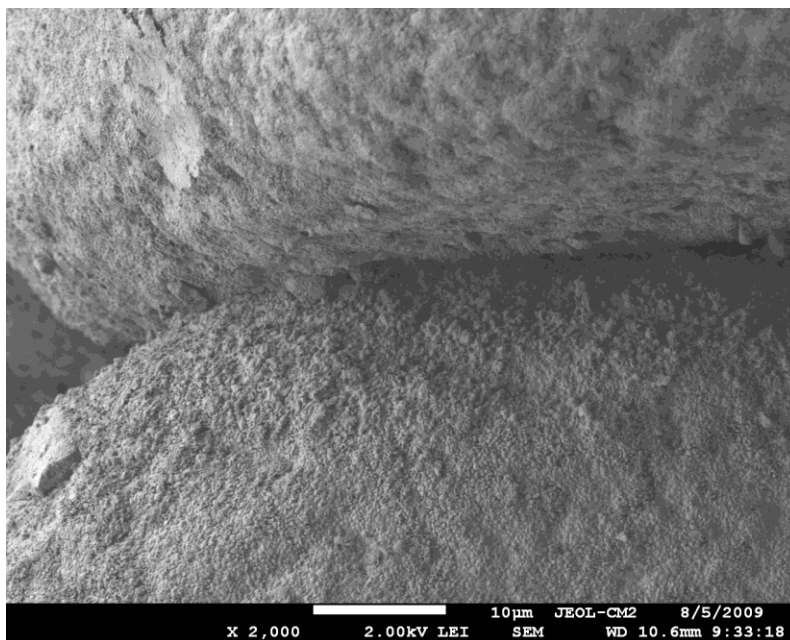


Figure A5.5 : Agrandissement de 2 000X du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

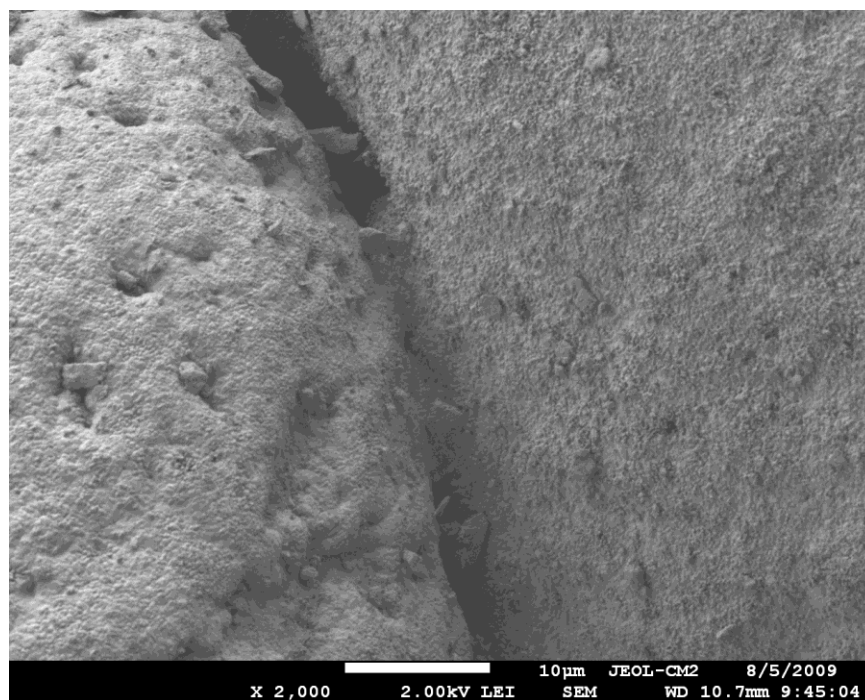


Figure A5.6 : Agrandissement de 2 000X du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

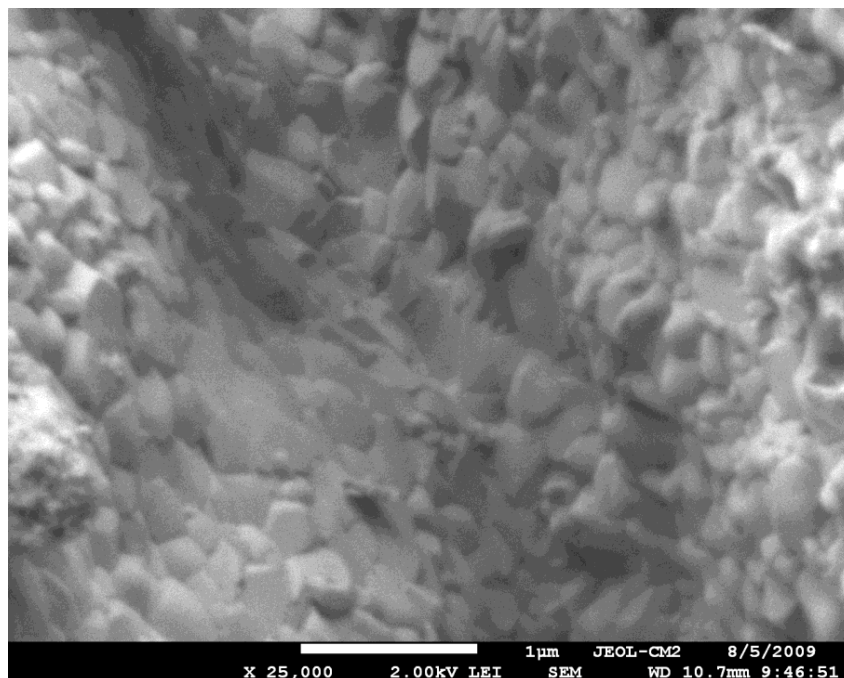


Figure A5.7 : Agrandissement de 25 000X (de la micrographie précédente) du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 1 cycle d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

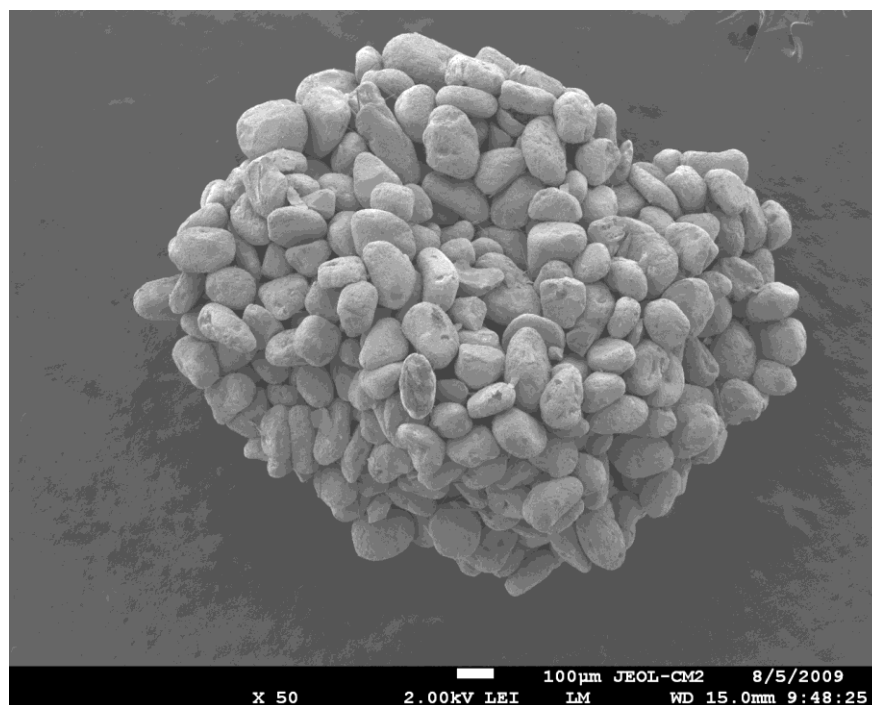


Figure A5.8 : Vue d'ensemble d'un échantillon d'ilménite secondaire aggloméré après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

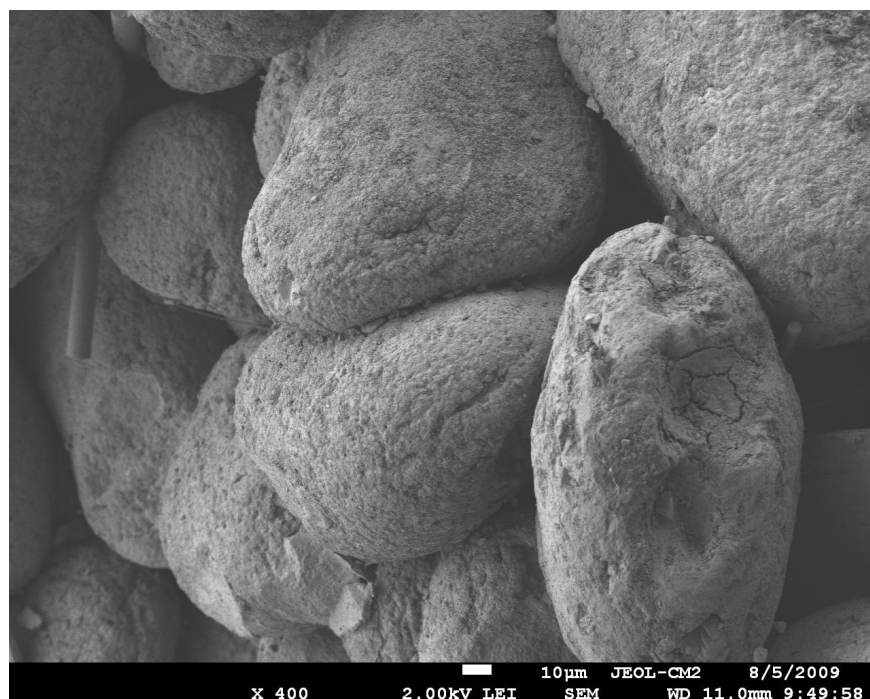


Figure A5.9 : Agrandissement de 400X d'un agglomérat d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

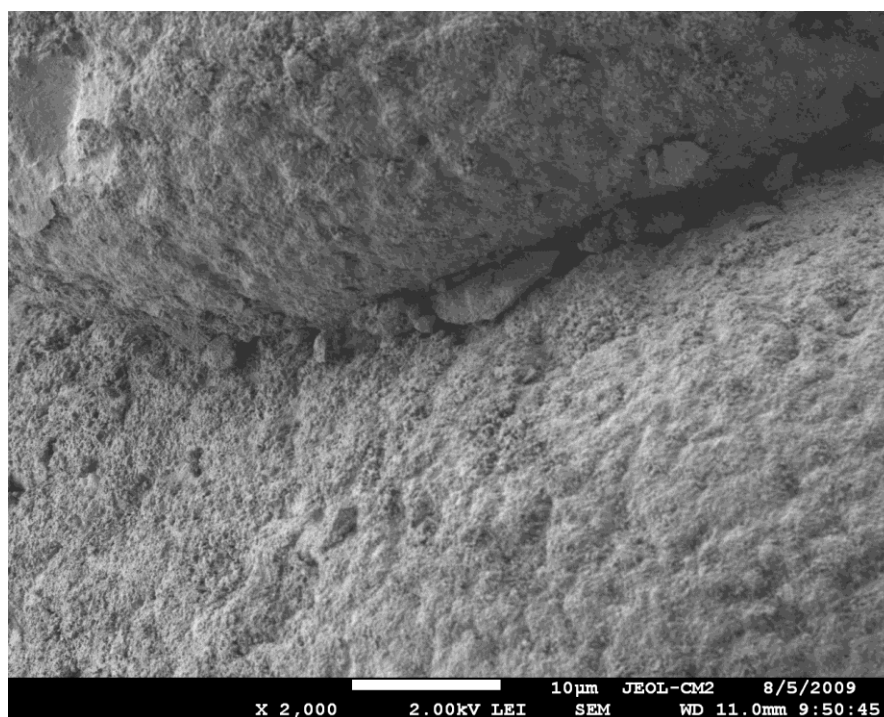


Figure A5.10 : Agrandissement de 2 000X du point de contact entre 2 particules d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

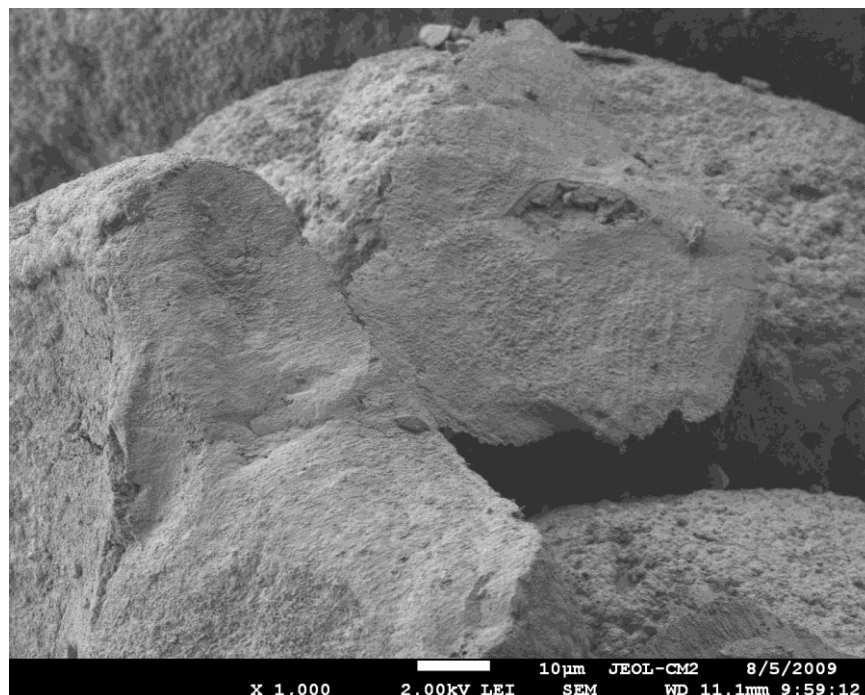


Figure A5.11 : Présence de fragments dans les agglomérats d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C



Figure A5.12 : Détail d'un fragment (agrandissement de 5 000X) dans les agglomérats d'ilménite secondaire après 2 cycles d'oxydoréduction de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C

## ANNEXE 6 – Résultats bruts des essais de première réduction de la pyrolusite sur thermobalance

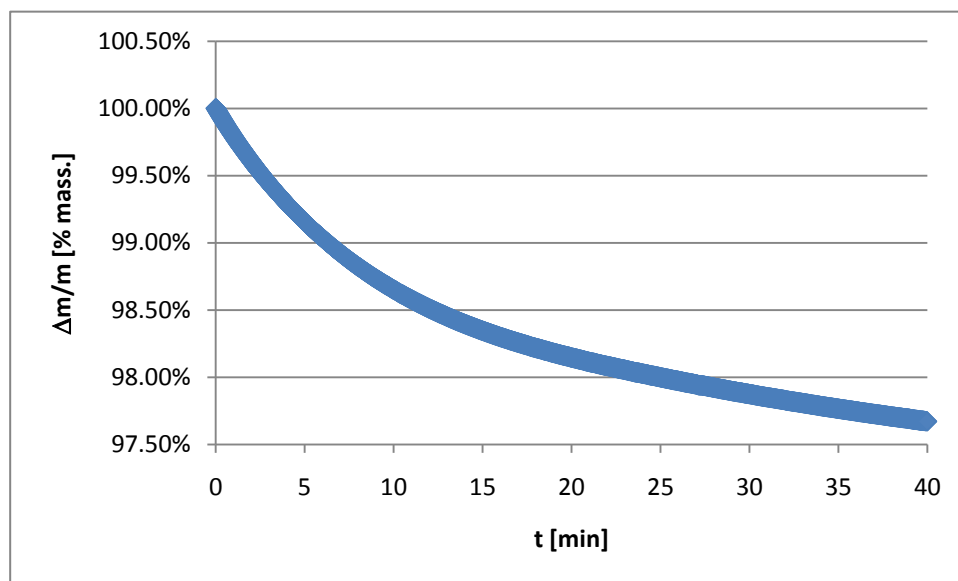


Figure A6.1 : Première réduction de pyrolusite à 800C sous 10% CH<sub>4</sub> pendant 40 min

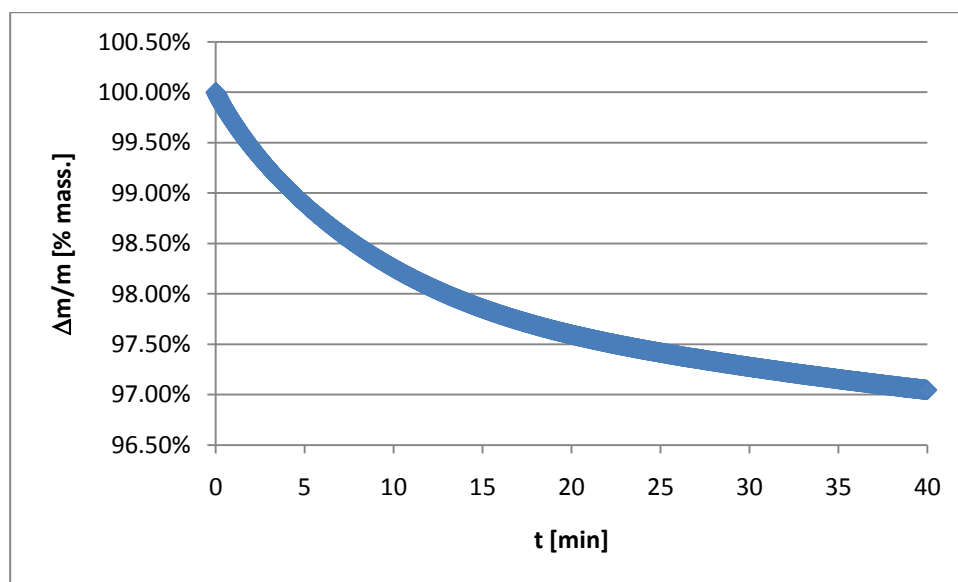


Figure A6.2 : Première réduction de pyrolusite à 800C sous 10% CH<sub>4</sub> pendant 40 min  
(duplicata)

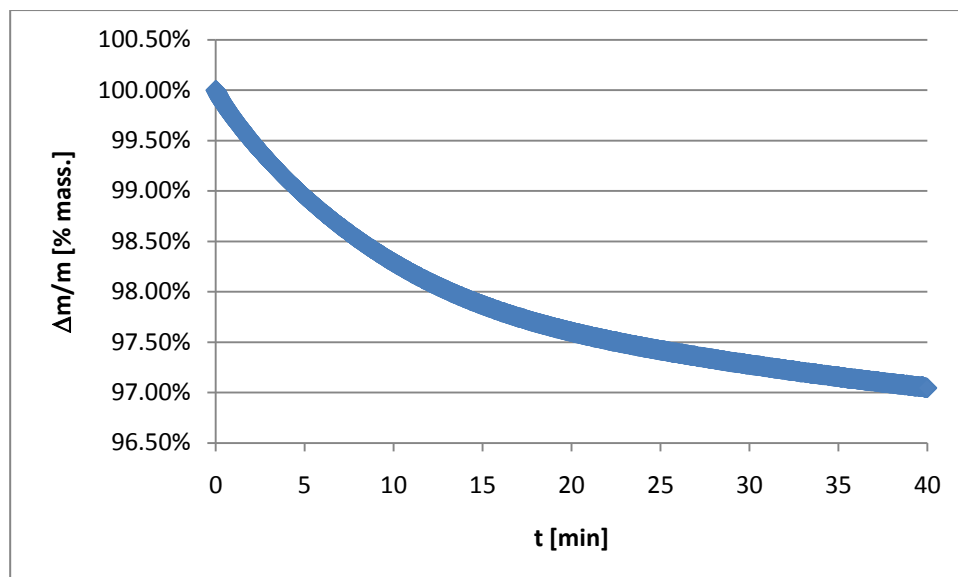


Figure A6.3 : Première réduction de pyrolusite à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub> pendant 40 min (triplicata)

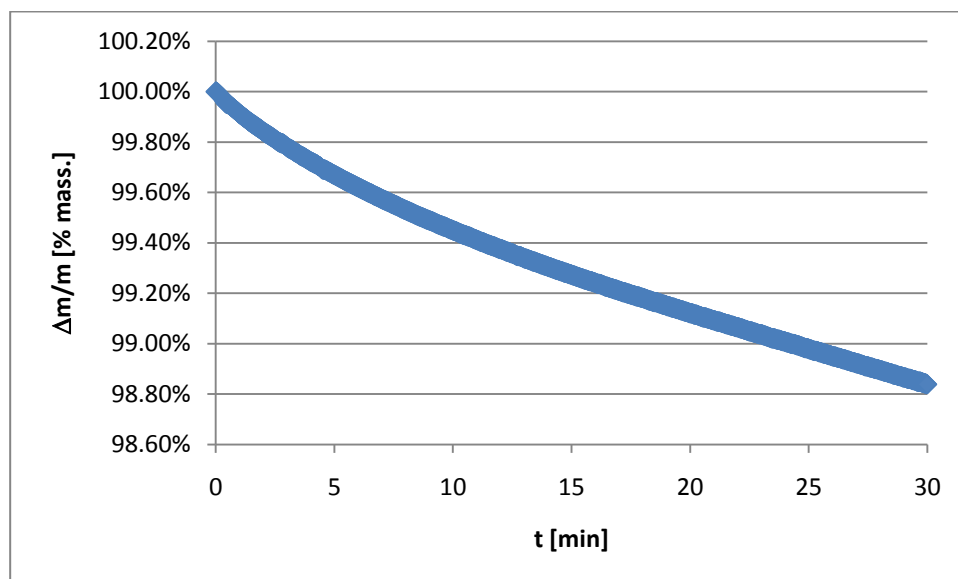


Figure A6.4 : Première réduction de pyrolusite à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub> pendant 30 min

## ANNEXE 7 – Identification des phases minéralogiques présentes en DRX pou la pyrolusite oxydée, soumise à une rampe inerte et réduite

Tableau A7.1 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X’Pert pour la pyrolusite vierge

No.	Ref. Code	Chemical Formula	Compound Name	Score	Structure
1	24-0735	Mn O2	manganese black	58	MnO2 - tétragonal
2	44-0142	Mn O2	Ramsdellite, syn	55	MnO2 - orthorhombique
3	44-0141	Mn O2	Manganese Oxide	53	MnO2 - tétragonal
4	30-0820	Mn O2	Akhtenskite, syn	48	MnO2 - hexagonal
5	43-1455	Mn O2	Ramsdellite	46	MnO2 - orthorhombique
6	39-0375	Mn O2	Ramsdellite	45	MnO2 - orthorhombique
7	41-1442	Mn2 O3	Bixbyite-\ITC\RG, syn	36	Mn2O3 - cubique
8	39-1218	Mn5 O8	Manganese Oxide	35	Mn5O8 - monoclinique
9	24-0508	Mn2 O3	partridgeite	34	Mn2O3 - orthorhombique
10	13-0162	Mn3 O4	Manganese Oxide	32	Mn3O4 - cubique

Tableau A7.2 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X’Pert pour la pyrolusite oxydée

No.	Ref. Code	Chemical Formula	Compound Name	Score	Structure
1	24-0508	Mn2 O3	partridgeite	93	Mn2O3 - orthorhombique
2	41-1442	Mn2 O3	Bixbyite-\ITC\RG, syn	91	Mn2O3 - cubique
3	33-0900	Mn2 O3	Manganese Oxide	43	Mn2O3 - hexagonal
4	13-0162	Mn3 O4	Manganese Oxide	42	Mn3O4 - cubique

Tableau A7.3 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X'Pert pur la pyrolusite soumise à une rampe inerte et un isotherme oxydant

No.	Ref. Code	Chemical Formula	Compound Name	Score	Structure
1	41-1442	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bixbyite-\ITC\RG, syn	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - tétragonal
2	24-0508	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	partridgeite	90	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - orthorhombique
3	33-0900	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Manganese Oxide	48	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - hexagonal
4	24-0734	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hausmannite, syn	47	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - tétragonal
5	18-0803	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Manganese Oxide	46	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - tétragonal
6	42-1316	Mn O <sub>2</sub>	Unnamed mineral [NR]	39	MnO <sub>2</sub> - orthorhombique
7	13-0162	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Manganese Oxide	38	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - cubique
9	24-0735	Mn O <sub>2</sub>	manganese black	35	MnO <sub>2</sub> - tétragonal
8	39-1218	Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	Manganese Oxide	35	Mn <sub>5</sub> O <sub>8</sub> - moniclinique
10	39-0375	Mn O <sub>2</sub>	Ramsdellite	30	MnO <sub>2</sub> - orthorhombique

Tableau A7.4 : Résultats bruts de recherche de phases minéralogique par le logiciel X'Pert pour la pyrolusite soumise à une rampe et un isotherme inerte

No.	Ref. Code	Chemical Formula	Compound Name	Score	Structure
1	41-1442	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bixbyite-\ITC\RG, syn	92	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - cubique
2	24-0508	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	partridgeite	91	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - orthorhombique
3	33-0900	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Manganese Oxide	47	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - hexagonal



Tableau A7.5 : Identification des phases minéralogiques présentes sur les échantillons de pyrolusite soumis à 20 cycles d'oxydoréduction sous 10.3% CH<sub>4</sub> et 21% O<sub>2</sub>

No.	Ref. Code	Chemical Formula	Compound Name	Score
1	24-0734	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Hausmannite, syn	61
2	18-0803	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Manganese Oxide	60
3	07-0230	MnO	Manganosite, syn	45
4	28-0646	Mn <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Manganese Carbide	36
5	33-0900	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Manganese Oxide	32
6	21-0551	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Manganese Carbon Oxide	31
7	16-0038	Mn <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	Manganese Carbide	29

## ANNEXE 8 – Résultats bruts des essais d'oxydoréduction de la limonite sur thermobalance

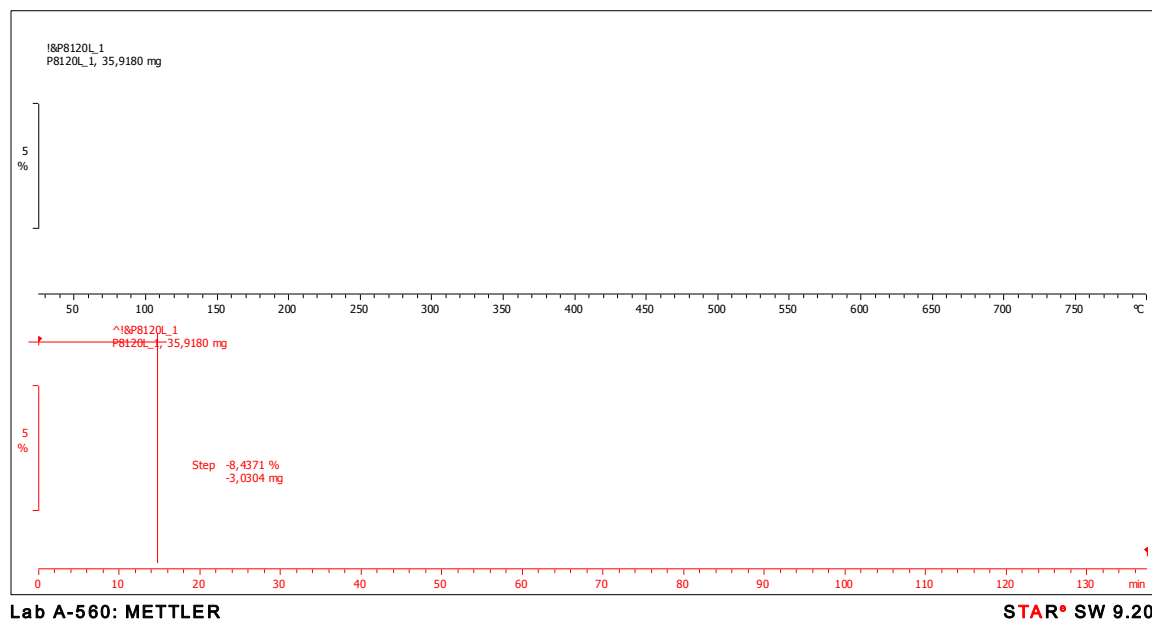


Figure A8.1 : Pré-oxydation de limonite à un taux de 20°C/min jusqu'à 800°C et isotherme de 1 h

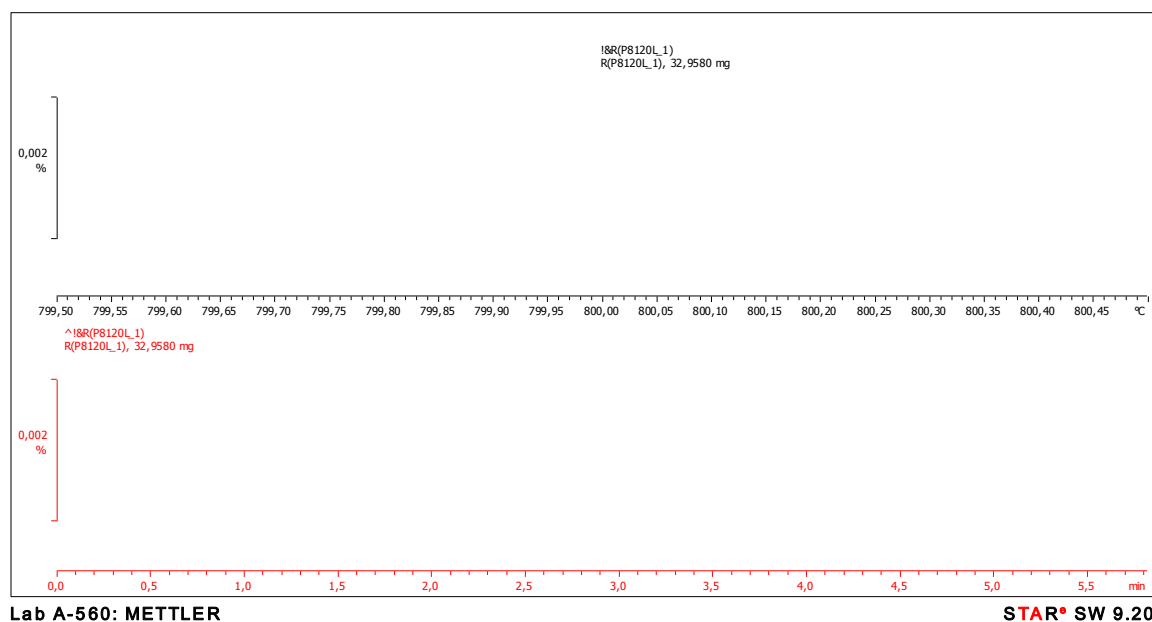


Figure A8.2 : Première réduction à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub> de la limonite pré-oxydé

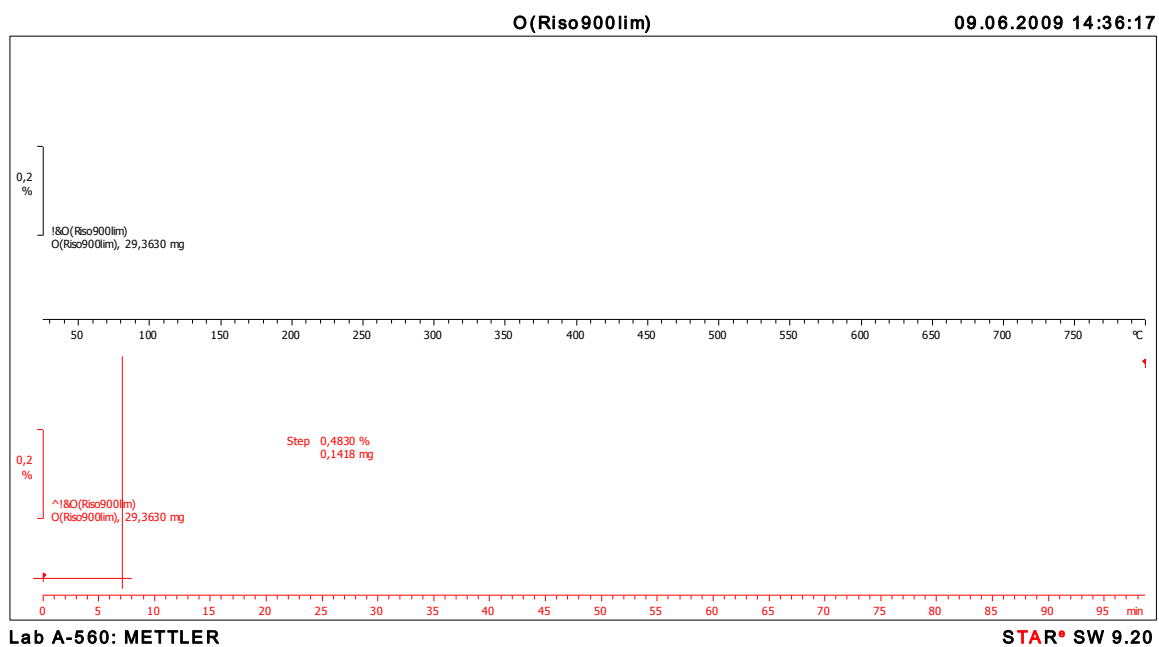


Figure A8.3 : Ré-oxydation à 800°C sous 21% O<sub>2</sub> de la limonite pré-oxydée réduite

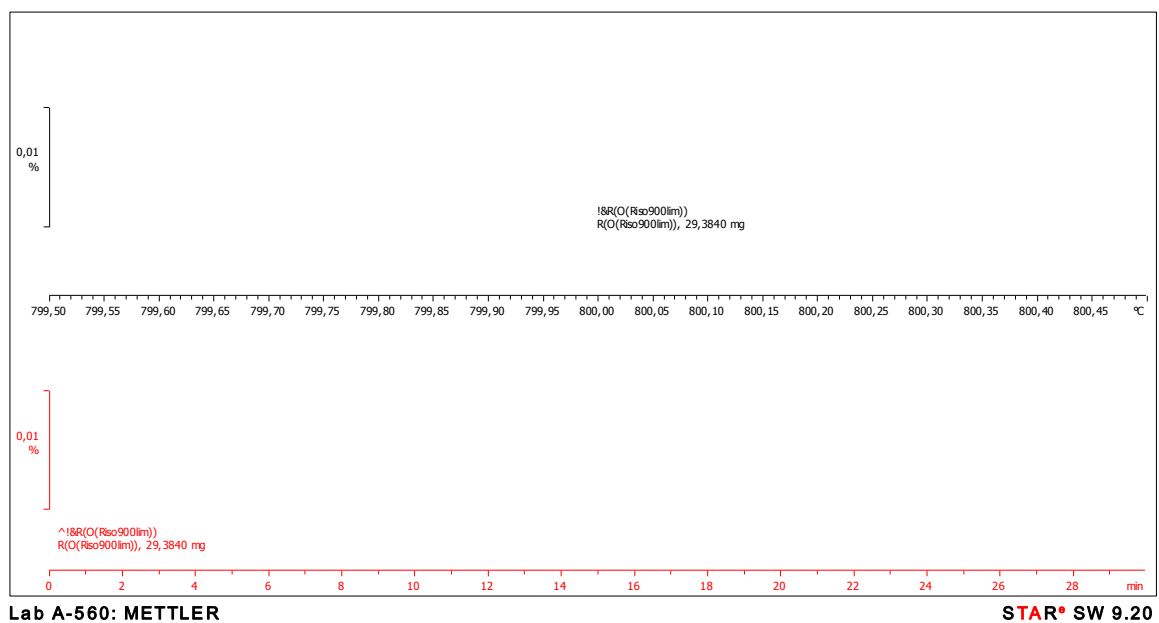


Figure A8.4 : Deuxième réduction à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub> de limonite pré-oxydée

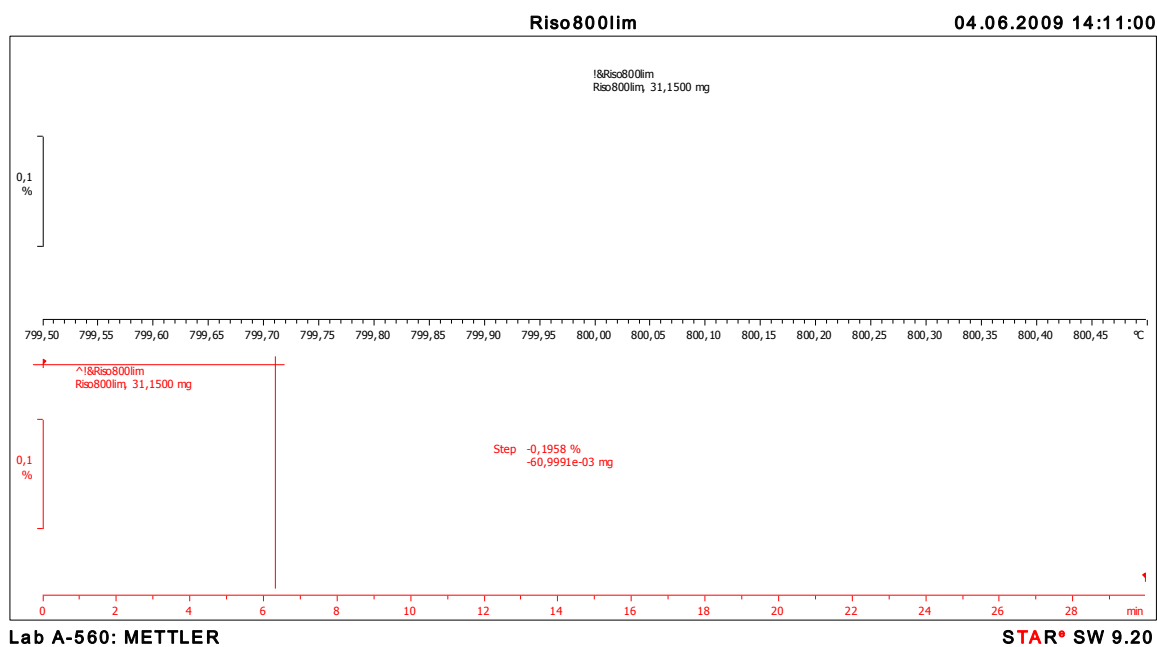


Figure A8.5 : Première réduction à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge

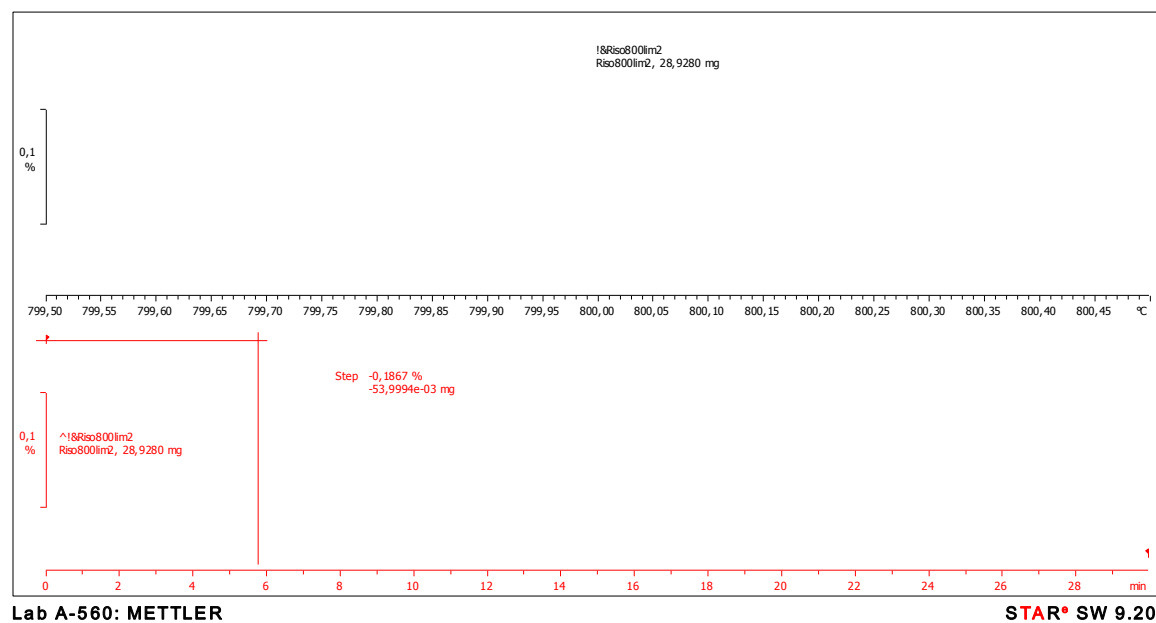


Figure A8.6 : Première réduction à 800°C sous 10% CH<sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge (duplicata)

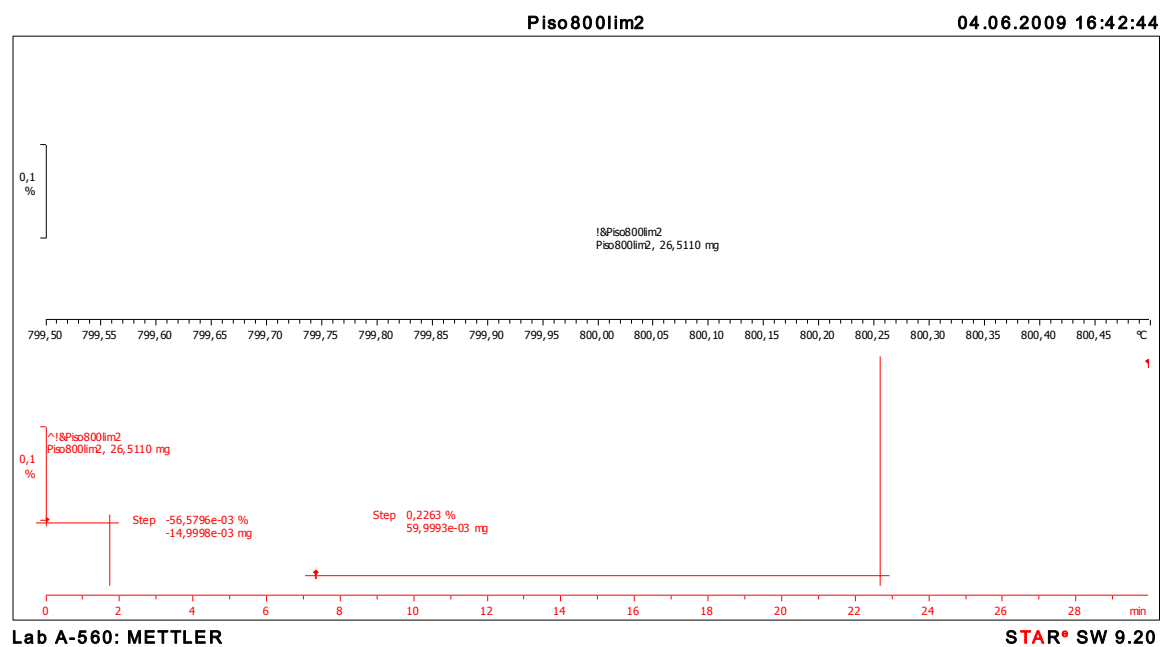


Figure A8.7 : Ré-oxydation sous 21% O<sub>2</sub> d'un échantillon de limonite vierge ayant subi une réduction de 30 min sous 10% CH<sub>4</sub>

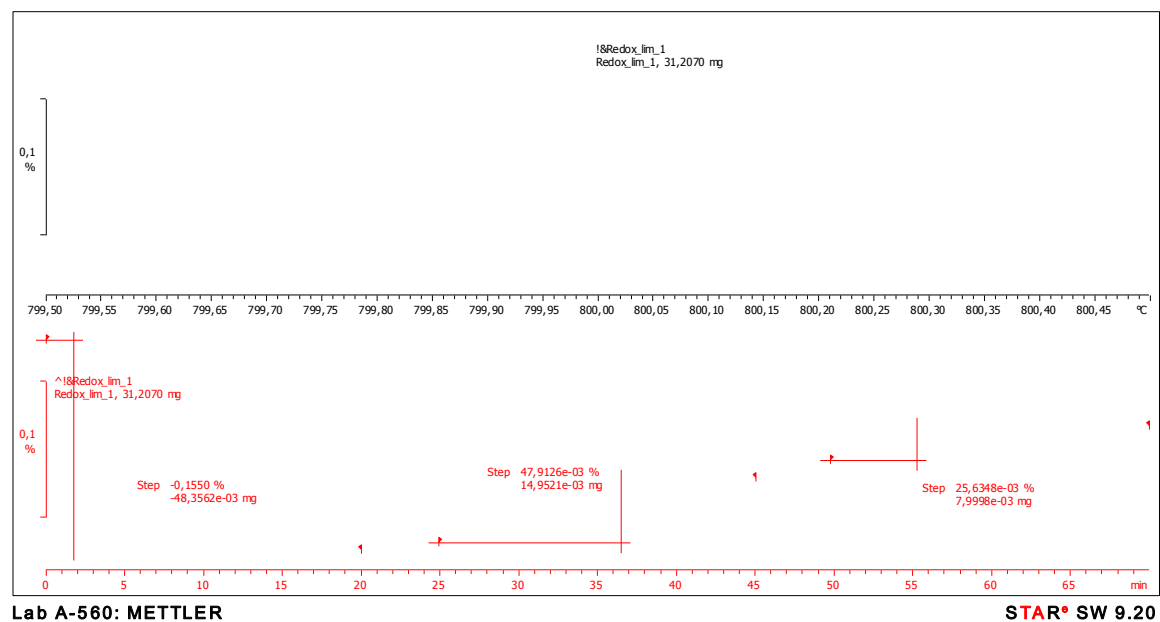


Figure A8.8 : Essais d'oxydoréduction à 800°C d'un échantillon de limonite ayant subi un premier cycle

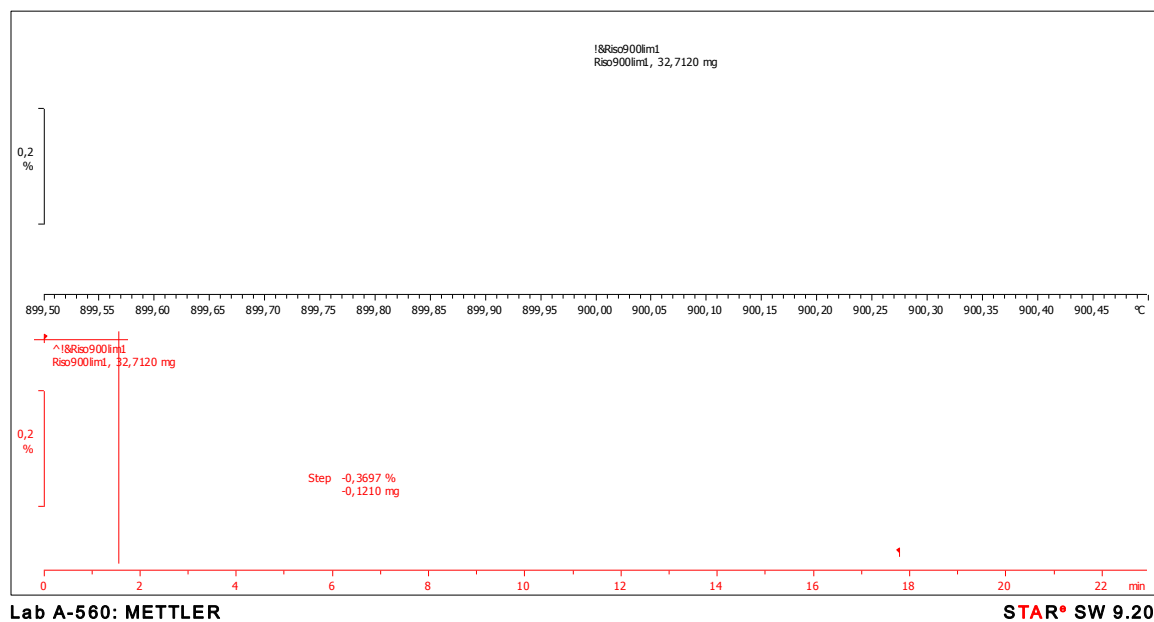


Figure A8.9 : Première réduction à 900°C sous 10% CH<sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge

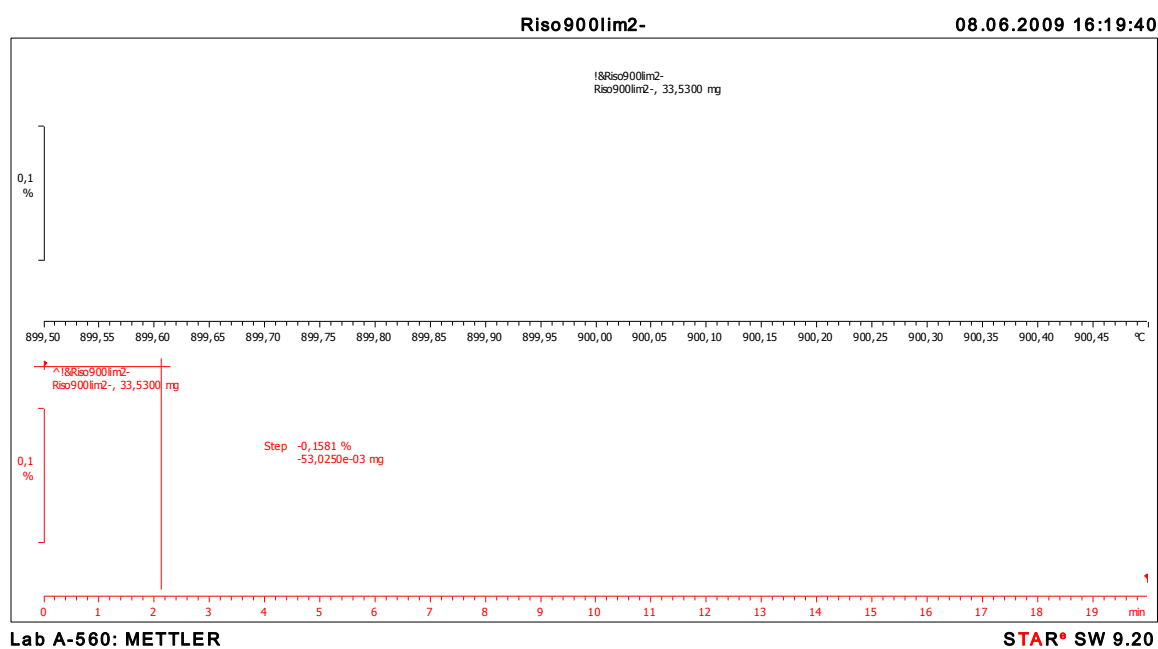


Figure A8.10 : Première réduction à 900°C sous 10% CH<sub>4</sub> d'un échantillon de limonite vierge (duplicata)

## ANNEXE 9 – Résultats des essais d’oxydoréduction sur microréacteur de divers minéraux

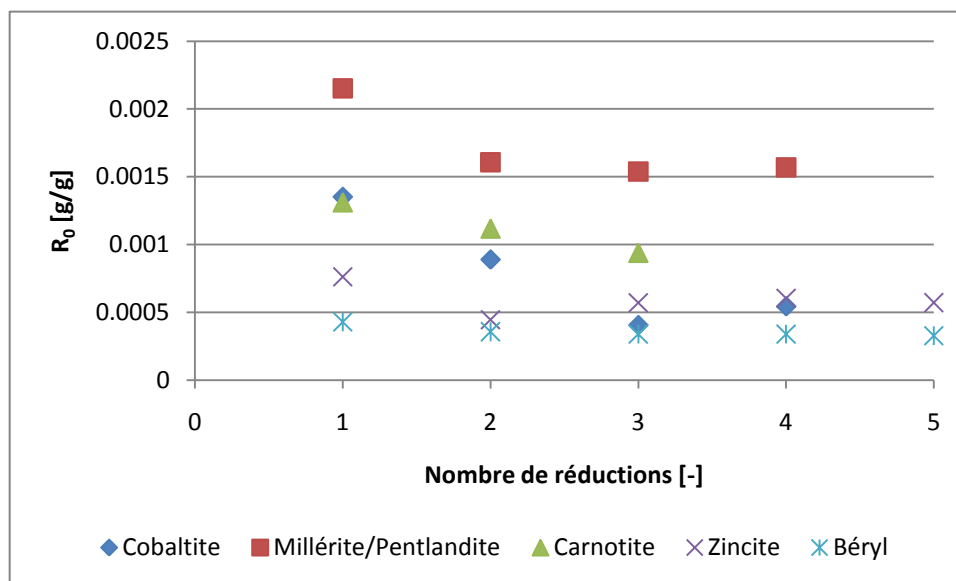


Figure A9.1 : Capacité de transfert d’oxygène comparée de la millérite/pentlandite, de la cobaltite, de la carnotite, de la zincite et du béryl pour des réductions de 5 min sous 10% CH<sub>4</sub> à 800°C